

PACS numbers: 31.10.+z, 34.70.+e, 36.20.Kd, 72.10.Bg, 82.20.-w, 82.39.Jn, 85.65.+h

Молекулярный диод: базовые физические принципы

Э. Г. Петров

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины,
ул. Метрологическая, 14^б,
03143 Киев, Украина*

Предложена модель молекулярного диода, основанного на переключении контактной и слабоконтактной конформаций, относящихся к однократно заряженной молекуле. Так как зарядка молекулы транспортируемыми электронами происходит наиболее эффективно при резонансной трансмиссии электронов, то именно при таком режиме трансмиссии становятся особенно заметны диодные свойства молекулы. Показано, что, если энергия избыточного электрона выше в контактной конформации, то диодные свойства выражены тем сильнее, чем медленнее происходит переход молекулы из контактной в менее контактную конформацию.

Запропоновано модель молекулярної діоди, що базується на перемиканні контактної та слабкоконтактної конформацій, які відносяться до одноразово зарядженої молекулі. Оскільки зарядження молекулі електронами, що транспортуються, відбувається найбільш ефективно при резонансній трансмісії електронів, то саме при такому режимі трансмісії стають особливо помітними діодні властивості молекулі. Показано, що, якщо енергія надлишкового електрона вище у контактній конформації, то діодні властивості виражені тим сильніше, чим повільніше відбувається перехід молекулі з контактної до менш контактної конформації.

Model of a molecular diode, which is based on switching between the contact and weakly contact conformations belonging to singly charged molecule, is proposed. Since a molecular charging by the transferred electrons is effectively carried out at resonant electron transmission, then, just at the specified transmission behaviour, the diode properties of the molecule manifest themselves more noticeably. As shown, if energy of an extra electron is higher in the contact conformation, diode properties manifest themselves the stronger, the slower is transition of the molecule from its contact conformation to its weaker contact one.

Ключевые слова: электронный транспорт, молекулярные конформации, молекулярный диод.

(Получено 21 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Идея использовать отдельные молекулы и молекулярные структуры в качестве базовых элементов электроники сформировалась в начале 80-х годов 20-го столетия [1, 2]. С того времени главной проблемой остается выяснение механизмов проводимости молекулярных систем в условиях, когда эти системы выполняют функцию регулятора зарядового (электронного и дырочного) переноса между микроэлектродами. Несмотря на достигнутые успехи, механизмы молекулярной проводимости все еще во многом остаются неясными. Основная причина заключается в недостаточном количестве экспериментального материала по изучению вольт-амперных характеристик молекул и молекулярных систем, что затрудняет выбор физических моделей для описания зарядовой трансмиссии.

Отметим, что более или менее систематические и надежные экспериментальные данные по проводимости молекул и молекулярных проводов стали появляться только около 10 лет тому назад (см. например, работы [3–7]).

Разработанные теоретические подходы основаны либо на использовании неравновесных функций Грина [8–10], либо на методе неравновесной матрицы плотности открытой квантовой системы [11–12]. Однако, независимо от используемого метода описания, принципиальным вопросом остается выбор физической модели, адекватно передающей основные транспортные характеристики данной молекулярной структуры. Среди таких характеристик в первую очередь следует выделить те, которые связаны с асимметрией поведения тока по отношению к изменению знака электрического поля (например, такие как диодные свойства и память).

В настоящей работе исследуется новый возможный механизм формирования выпрямляющих свойств молекулы, связанный с кинетической перезарядкой молекулы.

Как было показано в работах [11–13], такая перезарядка обязана неупругим прыжковым процессам в системе «электрод L–молекула–электрод R» (LMR-система).

В отличие от предыдущих работ учитывается изменение конформации молекулы, вызванное перезарядкой. Оказывается, что если молекула после кинетической зарядки за короткое время переходит из высококонтактной конформации в низкоконтактную конформацию, то ток заметно падает даже в отсутствие кулоновской блокады. При медленном же конформационном переходе ток остается большим.

2. МОДЕЛЬ И ВЫРАЖЕНИЯ ДЛЯ ПРЫЖКОВОЙ И ТУННЕЛЬНОЙ КОМПОНЕНТ ТОКА

Для исследования влияния молекулярной конформации на формирование тока через молекулу, рассмотрим модель, где молекула до включения тока находится в зарядово-нейтральном состоянии и имеет там только одну устойчивую конформацию. Будем называть такое состояние основным. В то же время при захвате избыточного электрона молекула может оказаться в двух конформациях, 1 и 2. Захват еще одного избыточного электрона требует уже гораздо большей энергии, необходимой для компенсации кулоновского отталкивания между прибывшим электроном и уже захваченным электроном. Ниже полагаем, что указанное кулоновское отталкивание велико и потому в исследуемом энергетическом интервале молекула может находиться только в нейтральном, или однократно заряженном состоянии (в одной из двух возможных конформаций).

Перескок электрона между левым (L) электродом и молекулой задается контактными прыжковыми скоростями χ_{Lj} и χ_{-Lj} . Аналогичные скорости между правым (R) электродом и молекулой обозначены через χ_{Rj} и χ_{-Rj} . Индекс $j = 1, 2$ указывает на электронную конформацию молекулы. Переходы между конформациями задаются скоростями κ_{12} и κ_{21} . Транспортные процессы, характеризующиеся перечисленными скоростями, показаны на рис. 1, а, б. Все скорости связаны с неупругими переходами в системе «левый электрод–молекула–правый электрод» (LMR-система). Помимо неупругих, существуют также прямые (упругие) переходы электрона непосредственно между электродами. Их природа связана с туннелированием электрона при участии виртуальных состояний молекулы. Туннельные переходы характеризуются результирующими туннельными потоками $Q_{L \rightarrow R}^{(1)}$ и $Q_{L \rightarrow R}^{(2)}$, причем каждый поток зависит от того конформационного состояния молекулы, в котором она находится.

В соответствии с теорией [11–13] прыжковую и туннельную компоненты тока через молекулу можно найти в рамках единой схемы описания трансмиссии электронов как кинетического процесса, если задать конкретные электронные состояния молекулы. В нашем случае молекула может находиться только в трех состояниях, основном (с вероятностью $P_0(t)$) и двух однократно заряженных конформационных состояниях (с вероятностями $P_1(t) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} P_{1\sigma}(t)$ и $P_2(t) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} P_{2\sigma}(t)$). Кинетические переходы между указанными состояниями показаны на схеме (в) рис. 1в. Принимая во внимание три указанные состояния, для тока через молекулу получаем следующее выражение

$$I(t) = I_{\text{hop}}(t) + I_{\text{dir}}(t), \quad (1)$$

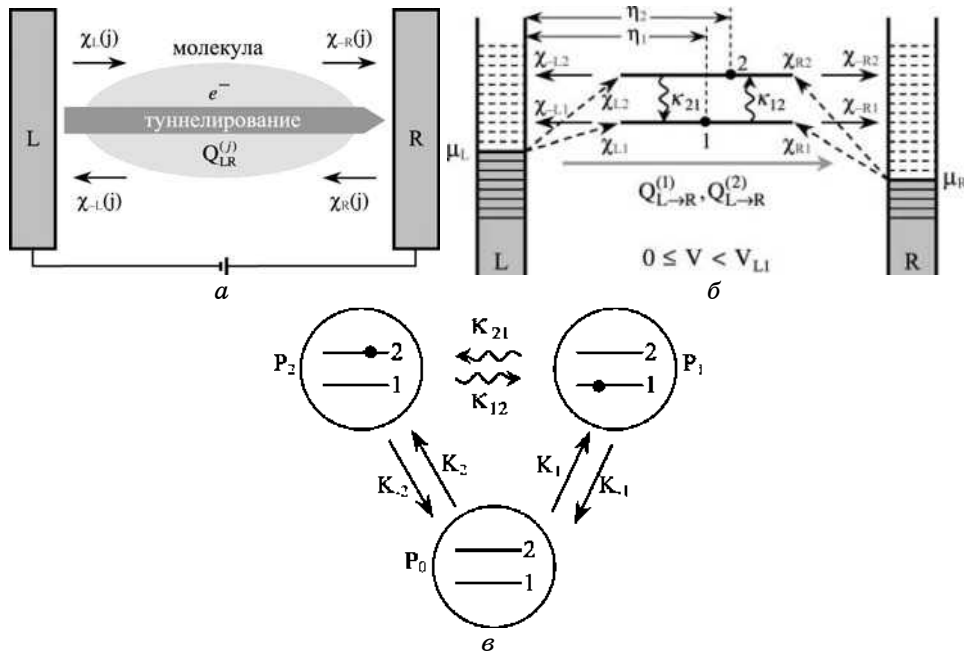


Рис. 1. Схема трансмиссии электронов через молекулу, вставленную между электродами. Прыжки характеризуются скоростями χ_{rj} и χ_{-rj} , а туннелирование — результирующими туннельными потоками $Q_{L \rightarrow R}^{(j)}$. Как скорости, так и туннельные потоки зависят от конформаций $j = 1, 2$ однократно заряженной молекулы (а). При небольшой разности потенциалов V прыжки электронов от электродов на молекулярные орбитали (МО), относящиеся к конформациям 1 и 2, неэффективны. На схеме (б) соответствующие прыжки обозначены пунктирными стрелками, точками обозначены положение «центров тяжести» электронных плотностей для каждой МО. Схема (в) иллюстрирует кинетику неупругих (прыжковых) переходов между тремя функциональными состояниями молекулы (нейтральным (0) и однократно заряженным (конформации 1 и 2)) Вероятности соответствующих состояний обозначены через P_0, P_1, P_2 .

где прыжковая компонента тока,

$$I_{hop}(t) = 2\pi\hbar I_0 [(\chi_{L1} + \chi_{L2}) P_0(t) - (1/2)(\chi_{-L1} P_1(t) + \chi_{-L2} P_2(t))], \quad (2)$$

формируется исключительно за счет неупругих прыжковых процессов в LMR-системе, тогда как туннельная компонента тока,

$$I_{dir}(t) = 2\pi\hbar I_0 [Q_{L \rightarrow R}^{(1)}(P_0(t) + P_1(t)) + Q_{L \rightarrow R}^{(2)}(P_0(t) + P_2(t))], \quad (3)$$

включает как прямое туннелирование электронов от одного электрода к другому, так и прыжки электронов между молекулой и

электродами. За счет туннелирования формируется когерентный поток электронов

$$Q_{L \rightarrow R}^{(j)} = \frac{1}{\pi \hbar} \frac{\Gamma_{Lj} \Gamma_{Rj}}{\Gamma_{Lj} + \Gamma_{Rj}} \Phi_j(V) \quad (j = 1, 2), \quad (4)$$

связанный с конформационным состоянием заряженной молекулы j . Заметим, однако, что молекула при этом не заселяется транспортируемыми электронами и потому ее состояния участвует в трансмиссии электронов виртуальным образом. В то же время идущий параллельно с туннелированием прыжковый процесс приводит к захвату молекулой транспортируемых электронов и заселению каждого из двух конформационных состояний. Поэтому эффективность туннелирования электронов зависит от того, в каком зарядовом и конформационном состояниях находится молекула, нейтральном или одном из зарядовых. Туннельный поток (4) определяется двумя основными факторами. Первый связан с величинами Γ_{Lj} и Γ_{Rj} , которые представляют собой удвоенные ширины электронных уровней молекулы. Эти ширины обусловлены взаимодействием молекулы с левым и правым электродами, соответственно, и зависят от того, в какой из j -ой конформации находится заряженная молекула (см. детали в [9, 12]). Второй фактор определяется функцией

$$\Phi_j(V) = \arctg \left[\frac{2\Delta E_{Rj}(V)}{\Gamma_{Lj} + \Gamma_{Rj}} \right] - \arctg \left[\frac{2\Delta E_{Lj}(V)}{\Gamma_{Lj} + \Gamma_{Rj}} \right], \quad (5)$$

которая включает зависимость от приложенной к электродам разности потенциалов V через трансмиссионные энергетические щели

$$\Delta E_{Lj}(V) = \Delta E_j(0) - |e| V \eta_j \quad (6)$$

и

$$\Delta E_{Rj}(V) = \Delta E_j(0) + |e| V (1 - \eta_j). \quad (7)$$

В (6) и (7) через $\Delta E_j(0)$ обозначено энергетическое расстояние между положением уровня энергии транспортируемого электрона, захваченного молекулой (находящейся в конформационном состоянии j), и положением уровня Ферми электрода. Величина $\Delta E_j(0)$ определяет трансмиссионную щель в отсутствие приложенного электрического поля. Фактор $\eta_i = \delta_i / \delta$ характеризует сдвиг «центра тяжести» электронной плотности в конформации j (δ_i — положение «центра тяжести» относительно левого электрода; δ — расстояние между электродами); см. рис. 1, б.

Приведенные формулы позволяют описывать развитие тока во

времени вплоть до установления стационарного режима трансмиссии через молекулу. Заметим, однако, что прыжковая компонента тока (2) связана с уходом электронов от левого электрода (при $V > 0$) или приходом электронов (при $V < 0$). Но помимо (2) существует прыжковая компонента тока

$$\tilde{I}_{\text{hop}}(t) = -2\pi\hbar I_0 \left[(\chi_{R1} + \chi_{R2}) P_0(t) - (1/2) (\chi_{-R1} P_1(t) + \chi_{-R2} P_2(t)) \right], \quad (8)$$

которая отвечает приходу электронов на правый электрод (при $V > 0$) и уходу электронов от электрода (при $V < 0$). Заметим, что на начальном этапе развития тока величины $\tilde{I}_{\text{hop}}(t)$ и $I_{\text{hop}}(t)$ могут не совпадать. Это вызвано захватом части транспортируемых электронов молекулой. Однако если зарядка молекулы невелика ($P_1(t) \ll 1$, $P_2(t) \ll 1$), то $\tilde{I}_{\text{hop}}(t) \approx I_{\text{hop}}(t)$. Полное описание поведения прыжковых компонент тока (2) и (8), а также туннельной компоненты (3) становится возможным, если известна эволюция вероятностей реализации зарядовых и конформационных состояний молекулы. Можно показать, что для рассматриваемой нами ситуации соответствующие вероятности находятся из решения системы кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \dot{P}_0(t) &= -2(K_1 + K_2)P_0(t) + K_{-1}P_1(t) + K_{-2}P_2(t), \\ \dot{P}_1(t) &= -(K_{-1} + \kappa_{12})P_1(t) + 2K_1P_0(t) + \kappa_{21}P_2(t), \\ \dot{P}_2(t) &= -(K_{-2} + \kappa_{21})P_2(t) + 2K_2P_0(t) + \kappa_{12}P_1(t) \end{aligned} \quad (9)$$

при учете нормировки

$$P_0(t) + P_1(t) + P_2(t) = 1. \quad (10)$$

В (9) введены суммарные скорости прыжков электрона от двух электродов на молекулу (K_j) и от молекулы на оба электрона (K_{-j}) в условиях, когда молекула находится в j -ой конформации. Суммарные скорости

$$K_j = \chi_{Lj} + \chi_{Rj}, \quad K_{-j} = \chi_{-Lj} + \chi_{-Rj} \quad (11)$$

выражаются через контактные прыжковые скорости, общий вид которых можно найти в работах [12, 14]. В рассматриваемом случае контактные прыжковые скорости получаем в виде ($r = L, R, j = 1, 2$)

$$\chi_{rj} = (\Gamma_{rj} / \hbar) n(\Delta E_{rj}(V)), \quad \chi_{-rj} = (\Gamma_{rj} / \hbar) \left[1 - n(\Delta E_{rj}(V)) \right], \quad (12)$$

где $n(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon / k_B T) + 1]^{-1}$ — электронная функция распределения.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ДИСКУССИЯ

В настоящей работе мы ограничимся анализом только стационарных вольт-амперных характеристик молекулы. Они возникают после установления в LMR-системе стационарной трансмиссии электронов, когда поток электронов, уходящих от одного электрода, в точности равен потоку электронов, приходящих на другой электрод. Формально стационарный ток устанавливается на временах $t \gg \tau_{ET}$. Характерное время установления τ_{ET} находится в результате решения системы уравнений (9). Нам, однако, интересует только стационарный режим и потому достаточно решить систему (9) при выполнении условия стационарности $\dot{P}_s(t) = 0$, ($s = 0, 1, 2$). Соответствующее решение для стационарных вероятностей $P_s \equiv P_s(t \gg \tau_{ET})$ имеет вид

$$\begin{aligned} P_0 &= 1/D(K_{-1}K_{-2} + K_{-1}\kappa_{21} + K_{-2}\kappa_{12}), \\ P_1 &= 2/D(K_1K_{-2} + K_1\kappa_{21} + K_2\kappa_{21}), \\ P_2 &= 2/D(K_2K_{-1} + K_2\kappa_{12} + K_1\kappa_{12}), \end{aligned} \quad (13)$$

где

$$D = K_{-1}K_{-2} + K_{-1}(2K_2 + \kappa_{21}) + K_{-2}(2K_1 + \kappa_{12}) + 2(K_1 + K_2)(\kappa_{12} + \kappa_{21}). \quad (14)$$

Ниже для стационарных компонент тока (2), (3) и (8) будем использовать обозначения $I_{\text{hop}} \equiv I_{\text{hop}}(t \gg \tau_{ET}) = \tilde{I}_{\text{hop}}(t \gg \tau_{ET})$ и $I_{\text{dir}} \equiv I_{\text{dir}}(t \gg \tau_{ET})$. (Равенство прыжковых компонент $I_{\text{hop}}(t \gg \tau_{ET})$ и $\tilde{I}_{\text{hop}}(t \gg \tau_{ET})$ обусловлено тем, что при стационарном режиме число электронов, покидающих один из электродов, в точности равно числу электронов, входящих в другой электрод.) Рассмотрим зависимость полного стационарного тока $I \equiv I(t \gg \tau_{ET})$ от приложенной разности потенциалов V в условиях предрезонансной и резонансной трансмиссии электронов. Заметим, что как при $V > 0$, так и при $V < 0$ имеется по два резонансных значения V , которые находятся из обращения в ноль трансмиссионных щелей (6) и (7). При $V > 0$ резонансная трансмиссия электрона возможна только с левого электрода. Она наступает при значениях $V = V_{L1}$ и $V = V_{L2}$, где

$$V_{Lj} = \Delta E_j(0) / (|e| \eta_j) \quad (j = 1, 2). \quad (15)$$

Аналогично, если $V < 0$, то резонансная трансмиссия электронов с правого электрода становится возможной при $V = -V_{R1}$ и $V = -V_{R2}$, причем

$$V_{Rj} = \Delta E_j(0) / (|e| (1 - \eta_j)), \quad (j = 1, 2). \quad (16)$$

Ниже рассмотрим три режима трансмиссии электронов: предрезонансный, режим с одним резонансом и режим с двумя резонансами. Для определенности будем полагать, что скорость перехода электрона из верхней конформации в нижнюю, $\kappa_{21} \equiv \kappa / \hbar$, много выше обратной скорости $\kappa_{12} \approx 0$. Кроме того учтем, что при комнатных температурах и ниже функция распределения $n(\epsilon) = [\exp(\epsilon / k_B T) + 1]^{-1}$ фактически ведет себя как ступенчатая функция: $n(\epsilon) \approx 1$, если $\epsilon < 0$, и $n(\epsilon) \approx 0$, если $\epsilon > 0$. Вычисляется суммарный стационарный ток

$$I = I_{\text{hop}} + I_{\text{dir}}, \quad (17)$$

и его обе компоненты, прыжковая и прямая туннельная. При этом туннельная компонента определяется выражением

$$I_{\text{dir}} \approx 2I_0 \left[\frac{\Gamma_{L1}\Gamma_{R1}}{\Gamma_{L1} + \Gamma_{R1}} \Phi_1(V)(P_0 + P_1)_1 + \frac{\Gamma_{L2}\Gamma_{R2}}{\Gamma_{L2} + \Gamma_{R2}} \Phi_2(V)(P_0 + P_2) \right], \quad (18)$$

которое справедливо во всем исследуемом интервале значений V , включая положительные и отрицательные направления электрического поля. Регуляция тока I_{dir} происходит за счет изменения вероятностей P_0 , P_1 и P_2 заселения молекулы транспортируемыми электронами, т.е. за счет перезарядки молекулы. Так как перезарядка целиком обусловлена неупругими прыжковыми процессами, то существенным становится выяснение того, как эта перезарядка происходит при том или ином режиме трансмиссии электронов.

3.1. Предрезонансный режим трансмиссии

Данный режим трансмиссии существует при $0 < |V| < V_{rj}$ ($r = L, R$, $j = 1, 2$), когда уровни энергии электрона на МО расположены выше уровней Ферми обоих электродов (см. рис. 1, б), а соответствующие трансмиссионные щели (6) и (7) положительны. Нетрудно видеть, что при $V > 0$ имеем: $\chi_{L1} = \chi_{L2} = \chi_{R1} = \chi_{R2} = 0$, $\chi_{-L1} = (\Gamma_{L1} / \hbar)$, $\chi_{-L2} = (\Gamma_{L2} / \hbar)$, $\chi_{-R1} = (\Gamma_{R1} / \hbar)$, $\chi_{-R2} = (\Gamma_{R2} / \hbar)$. Поэтому вероятности заселения молекулы будут определяться выражениями

$$P_0 \cong 1, \quad P_1 \cong 0, \quad P_2 \cong 0. \quad (19)$$

Обращаясь к общему выражению (18) для туннельной компо-

ненты тока, видим, что только незаряженная молекула участвует в туннельной трансмиссии электронов. Прыжковая компонента тока в предрезонансной области значений V незначительна,

$$I_{\text{hop}} \cong 0. \tag{20}$$

Это связано с тем, что прыжковый процесс требует температурной активации, а при расположении уровней молекулы выше уровней Ферми температурный заброс транспортируемого электрона на МО неэффективен. Поэтому МО, относящиеся к обеим конформациям молекулы, участвуют в трансмиссии электронов только виртуальным образом, способствуя формированию туннельного канала трансмиссии.

3.2. Резонансная трансмиссия при участии одного зарядового состояния молекулы

Когда $V_{r1} < V < V_{r2}$ ($r = L, R$), то только электронный уровень молекулы, относящийся к нижней зарядовой конформации молекулы, способен вступать в резонанс с уровнем Ферми левого (при $V > 0$) или правого (при $V < 0$) электродов. Если $V > 0$, то $\chi_{L1} \cong (\Gamma_{L1} / \hbar)$, $\chi_{L2} \cong 0$, $\chi_{R1} \cong \chi_{R2} \cong 0$, $\chi_{-L1} \cong 0$, $\chi_{-L2} \cong \Gamma_{L2} / \hbar$, $\chi_{-R1} \cong \Gamma_{R1} / \hbar$, $\chi_{-R2} \cong \Gamma_{R2} / \hbar$, то-

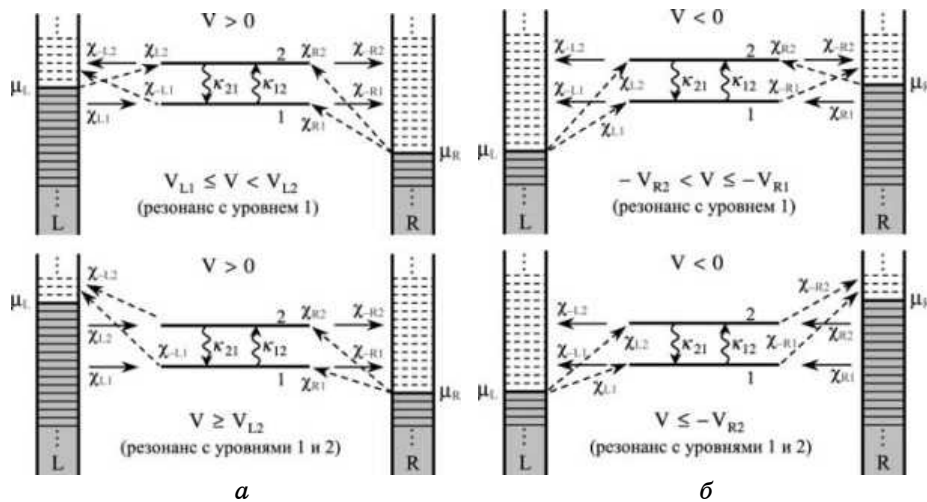


Рис. 2. Резонансный режим прыжковой трансмиссии электронов в LMR-системе с участием уровней молекулы, относящихся к конформациям 1 и 2 заряженной молекулы. Пунктирные стрелки означают неэффективные температурно-активируемые прыжки, происходящие при $V > 0$ (а) и $V < 0$ (б).

гда как при $V < 0$ имеем $\chi_{L1} \approx \chi_{L2} \approx 0$, $\chi_{R1} \approx (\Gamma_{R1} / \hbar)$, $\chi_{R2} \approx 0$, $\chi_{-L1} \approx (\Gamma_{L1} / \hbar)$, $\chi_{-L2} \approx (\Gamma_{L2} / \hbar)$, $\chi_{-R1} \approx 0$, $\chi_{-R2} \approx (\Gamma_{R2} / \hbar)$. Соответствующие прыжковые переходы в LMR-системе приведены на верхних схемах рис. 2, а, б, где неэффективные температурно-активируемые скорости ассоциируются с пунктирными стрелками. Теперь вследствие возможности безактивационного прыжка электрона на молекулу с левого (при $V > 0$) или правого (при $V < 0$) электрода происходит частичная зарядка молекулы, причем

$$P_0 \approx \frac{\Gamma_{R1}}{2\Gamma_{L1} + \Gamma_{R1}}, P_1 \approx \frac{2\Gamma_{L1}}{2\Gamma_{L1} + \Gamma_{R1}}, P_2 \approx 0 \quad (V > 0), \quad (21)$$

и

$$P_0 \approx \frac{\Gamma_{L1}}{\Gamma_{L1} + 2\Gamma_{R1}}, P_1 \approx \frac{2\Gamma_{R1}}{\Gamma_{L1} + 2\Gamma_{R1}}, P_2 \approx 0 \quad (V < 0). \quad (22)$$

Соответственно, прыжковая компонента тока становится ненулевой и определяется выражениями

$$I_{\text{hop}} \approx 2\pi I_0 \Gamma_{L1} P_0 \quad (V > 0), \quad (23)$$

и

$$I_{\text{hop}} \approx -\pi I_0 \Gamma_{L1} P_1 \quad (V < 0). \quad (24)$$

Что же касается туннельной компоненты тока (18), то она включает теперь трансмиссионный канал, связанный не только с нейтральной, но и заряженной молекулой (находящейся в конформации 1).

3.3. Резонансная трансмиссия при участии двух зарядовых состояний молекулы

При $V \geq V_{Lj}$ или $V \leq -V_{Rj}$ резонансная трансмиссия электрона с левого (при $V > 0$) или правого (при $V < 0$) электродов на МО происходит в обеих конформациях молекулы. На нижних схемах рис. 2, а, б сплошными и пунктирными стрелками показаны эффективные и неэффективные (температурно-активируемые) переходы при $V > 0$ (а) и при $V < 0$ (б). Соответствующие прыжковые скорости будут $\chi_{L1} \approx (\Gamma_{L1} / \hbar)$, $\chi_{L2} \approx (\Gamma_{L2} / \hbar)$, $\chi_{R1} \approx \chi_{R2} \approx 0$, $\chi_{-L1} \approx \chi_{-L2} \approx 0$, $\chi_{-R1} \approx (\Gamma_{R1} / \hbar)$, $\chi_{-R2} \approx (\Gamma_{R2} / \hbar)$, если $V > 0$ и $\chi_{L1} \approx \chi_{L2} \approx 0$, $\chi_{R1} \approx (\Gamma_{R1} / \hbar)$, $\chi_{R2} \approx (\Gamma_{R2} / \hbar)$, $\chi_{-L1} \approx (\Gamma_{L1} / \hbar)$, $\chi_{-L2} \approx (\Gamma_{L2} / \hbar)$,

$\chi_{-R1} \approx \chi_{-R2} \approx 0$, если $V < 0$. Расчеты показывают, что в условиях трансмиссии электрона по двум резонансным путям вероятности зарядовых состояний молекулы определяются величинами

$$P_0 \approx \frac{1}{D_+} \Gamma_{R1} (\Gamma_{R2} + \hbar\kappa), P_1 \approx \frac{2}{D_+} [\Gamma_{L1} \Gamma_{R2} + \hbar\kappa (\Gamma_{L1} + \Gamma_{L2})],$$

$$P_2 \approx \frac{2}{D_+} \Gamma_{L2} \Gamma_{R1},$$

$$D_+ = \Gamma_{R1} \Gamma_{R2} + \Gamma_{R1} (2\Gamma_{L2} + \hbar\kappa) + 2\Gamma_{L1} \Gamma_{R2} + 2\hbar\kappa (\Gamma_{L1} + \Gamma_{L2}) \quad (V > 0), \quad (25)$$

и

$$P_0 \approx \frac{1}{D_-} \Gamma_{L1} (\Gamma_{L2} + \hbar\kappa), P_1 \approx \frac{2}{D_-} [\Gamma_{R1} \Gamma_{L2} + \hbar\kappa (\Gamma_{R1} + \Gamma_{R2})], P_2 \approx \frac{2}{D_-} \Gamma_{R2} \Gamma_{L1},$$

$$D_- = \Gamma_{L1} \Gamma_{L2} + \Gamma_{L1} (2\Gamma_{R2} + \hbar\kappa) + 2\Gamma_{R1} \Gamma_{L2} + 2\hbar\kappa (\Gamma_{R1} + \Gamma_{R2}) \quad (V < 0). \quad (26)$$

(Заметим, что рассматривается трансмиссия, когда $\kappa \equiv \kappa_{21}$, $\kappa_{12} \approx 0$.) В соответствии с (25) и (26) при резонансной трансмиссии с участием обеих зарядовых конформаций туннельная компонента тока (18) определяется всеми тремя возможными состояниями молекулы, одним нейтральным и двумя зарядовыми. В то же время прыжковая компонента тока связана с вероятностями заселения зарядовых состояний молекулы следующим образом:

$$I_{\text{hop}} \approx 2\pi I_0 (\Gamma_{L1} + \Gamma_{L2}) P_0 \quad (V > 0), \quad (27)$$

и

$$I_{\text{hop}} \approx -\pi I_0 (\Gamma_{L1} P_1 + \Gamma_{L2} P_2) \quad (V < 0). \quad (28)$$

Конкретный вид I - V характеристик молекулы определяется зависимостью трансмиссионных щелей (6) и (7) от разности потенциалов V , параметрами уширения Γ_{Li} и Γ_{Ri} , а также скоростями перехода между конформациями κ_{12} и κ_{21} . Важно, что вероятность нахождения молекулы в нейтральном и зарядовом состояниях также определяется теми же перечисленными факторами. Если щели задают режим трансмиссии электронов через молекулу, то параметры уширения и скорости конформационных переходов отвечают за самую величину туннельной и прыжковых компонент тока.

Для иллюстрации результатов будем считать, что в более высокой по энергии конформации молекула связана с электродами сильнее, чем, если молекула находится в более низкой по энергии конформации.

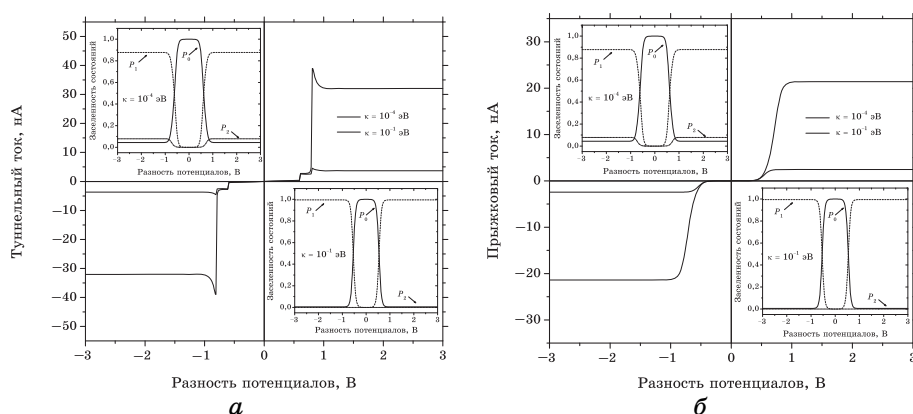


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики симметричной молекулы, симметрично вставленной между электродами при туннельной (а) и прыжковой (б) трансмиссии электронов. Резонансный режим трансмиссии наступает при $V = 0,6$ В и $V = 0,8$ В. Диодные свойства отсутствуют, т.к. $I(V) = -I(-V)$. Параметры расчета: $\Gamma_{L1} = \Gamma_{R1} = 10^{-5}$ эВ, $\Gamma_{L2} = \Gamma_{R2} = 10^{-3}$ эВ, $\Delta E_1(0) = 0,3$ эВ, $\Delta E_2(0) = 0,4$ эВ, $\hbar\kappa_{21} \equiv \kappa = 10^{-4}, 10^{-1}$ эВ. $\kappa_{12} = 0$, $\eta_1 = \eta_2 = 0,5$.

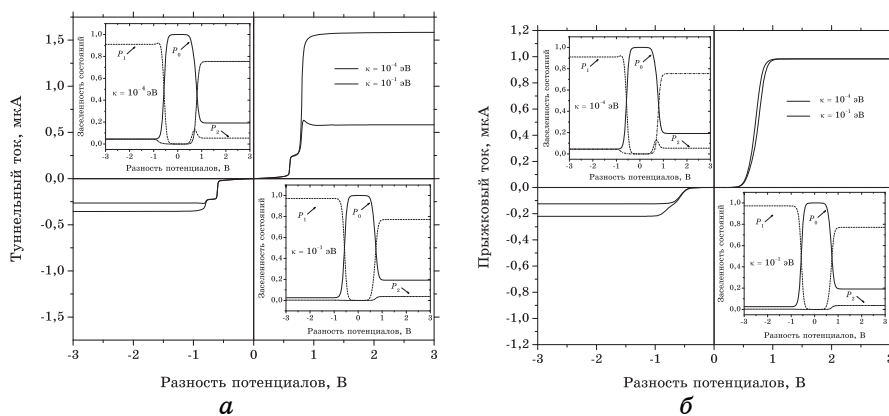


Рис. 4. Диодные свойства молекулы, обусловленные неодинаковым контактом молекулы с электродами, становятся более выраженными при слабых переходах между высококонтактной (2) и слабоконтактной (1) конформациями заряженной молекулы, если только энергия избыточного электрона в конформации 2 выше энергии избыточного электрона в конформации 1. Расчеты с теми же параметрами, что и на рис. 3, кроме $\Gamma_{L1} = 5 \cdot 10^{-4}$ эВ, $\Gamma_{R1} = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ, $\Gamma_{L2} = 10^{-2}$ эВ, $\Gamma_{R2} = 5 \cdot 10^{-3}$ эВ.

Кроме того, переход молекулы из более высокой по энергии контактной конформации 2 в более низкую по энергии и менее контактную конформацию 1 происходит много быстрее обратного перехода

(т.е. полагается что $\kappa_{21} \gg \kappa_{12}$).

На рисунке 3 показан случай, когда молекула одинаково связана с электродами ($\Gamma_{Li} = \Gamma_{Ri}$) и, кроме того, электронные плотности распределены по молекуле симметрично ($\eta_j = 1 - \eta_j$). Видно, что при быстрой скорости перехода $\kappa \equiv \kappa_{21}$ из конформации 2 в конформацию 1 в резонансном режиме $|V| > V_{L2} = V_{R2} = 0,8$ В молекула стабилизируется практически только в слабо контактной конформации. При медленной скорости указанного конформационного перехода основной вклад как в туннельную (рис. 3, а), так и прыжковую (рис. 3, б) токовые компоненты обусловлен состоянием молекулы в контактной конформации.

Заметим, что зависимость вероятностей заселения молекулы избыточным электроном полностью коррелирует с поведением тока. Это особенно хорошо видно на туннельной компоненте тока.

Рисунок 4 демонстрирует ситуацию, когда связь молекулы с правым электродом сильнее в слабо контактной конформации, тогда как в контактной конформации подобная связь сильнее. Снова, при большой скорости перехода между конформациями ток слабее, а при малой скорости конформационных переходов заметный вклад в общий ток дает более контактная конформация. Но в отличие от случая, представленного на рис. 3, отчетливо видно появление диодных свойств молекулы. При этом диодные свойства более выражены, когда молекула находится в контактной конформации.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на примере модели, где молекула в основном (зарядово-нейтральном) состоянии имеет только одну конформацию, а в заряженном состоянии может находиться в контактной и слабо контактной конформациях, показано, что выпрямляющие свойства молекулы могут зависеть не только от асимметрии распределения электронной плотности по молекуле и неодинаковой силы связи с электродами, но и от скорости конформационных переходов в заряженной молекуле. Результат представляется важным при изучении проводимости молекул с хорошо фиксируемыми конформациями. Практически с помощью переключения конформаций, например, облучением, можно стабилизировать ту или иную конформацию и тем самым управлять проводимостью молекулы оптически. Настоящая теоретическая работа показывает, что одним из способов построения молекулярного диода, основанного на переключении конформаций, является выбор такой молекулы, у которой избыточный электрон (захваченный молекулой во время трансмиссионного процесса) имеет более высокую энергию, находясь в более контактной конформации.

Работа выполнялась в рамках программы «Наноструктурные

системы, наноматериалы, нанотехнологии» НАН Украины (проект №3/07-Н).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**: 277 (1974).
2. F. L. Carter, *Molecular Electronic Devices, Today Dream–Tomorrow’s Reality* (Presented at BIOTECH’84 USA: Online Publications) (Pinner, UK: 1984), p. 127.
3. W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, *J. Chem. Phys.*, **111**: 6997 (1988).
4. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Miller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science*, **278**: 252 (1997).
5. R. M. Metzger, *Acc. Chem. Rev.*, **32**: 950 (1999).
6. H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigent, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, and H. V. Löhneysen, *Chem. Phys.*, **281**: 113 (2002).
7. J. Chen and M. F. Reed, *Chem. Phys.*, **281**: 127 (2002).
8. S. Datta, *Electron Transfer in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, UK: 1995).
9. A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **52**: 681 (2001).
10. M. Galperin and A. Nitzan, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1006**: 48 (2003).
11. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **319**: 80 (2005).
12. E. G. Petrov, *Chem. Phys.*, **326**: 151 (2006).
13. E. G. Petrov, *Electron Correlation in New Materials and Nanosystems* (Eds. K. Scharnberg and S. Kruchinin). *NATO Science Series II* (Berlin: Springer: 2007), vol. **241**, p. 37.
14. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Phys. Rev. B*, **73**: 45408 (2006).