

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ РЕЗОНАНСНЫМ ТОКОМ

М. А. Кожушнер^{a}, И. И. Олейник^b*

^a *Институт химической физики Российской академии наук
119991 Москва, Россия*

^b *University of South Florida
Tampa, FL 33620, USA*

Поступила в редакцию 13 марта 2012 г.

Приведены корректные выражения для расчета туннельно-резонансного тока через молекулы. Участие колебаний молекулы в резонансном переносе зарядов через молекулу и колебательное возбуждение молекулы определяются энергией реорганизации колебательной системы E_r , зависящей от сдвига положений равновесия колебательных мод при переходе от нейтральной молекулы к резонансному состоянию молекулярного иона. Средняя энергия возбуждения молекулы при прохождении одного элементарного заряда изменяется от E_r при напряжении на электродах, близком к пороговому, до $2E_r$ при напряжениях, значительно больших порогового. Получено выражение для стационарной колебательной температуры молекулы, пропорциональной величине резонансного тока.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние 10–15 лет появилось большое число экспериментальных и теоретических работ, в которых изучалось прохождение электрического тока через отдельные молекулы (см. обзоры [1–3]). Интерес к этой тематике подогревается тем, что молекулярная электроника может стать новым техническим прорывом в миниатюризации электроники по сравнению с традиционной твердотельной. Действительно, уже продемонстрирована возможность молекулярного выпрямителя — диода [4, 5] и молекулярного полевого транзистора [6, 7]. Наиболее интересные особенности и возможности использования молекулярной проводимости появляются при резонансной проводимости. При этом важную роль играет взаимодействие резонансного тока с колебательной системой молекулы, поскольку оно приводит к нагреванию молекулы.

Взаимодействие туннельного тока с колебаниями молекул, адсорбированных на электродах, позволяет изучать частоты колебаний этих молекул. Такая туннельная спектроскопия была разработана еще до открытия сканирующего туннельного микроскопа и изложена в монографии [8]. При резонансном токе

электрон-колебательное взаимодействие приводит к гораздо большим изменениям тока, и эти изменения легче измерить. Туннельно-резонансная колебательная спектроскопия адсорбатов была развита в работах [9, 10].

Взаимодействию туннельного и туннельно-резонансного тока с колебаниями молекулы в схеме металл–молекула–металл посвящено в последнее время значительное число работ (см. обзоры [11–13]). Теоретические подходы к расчету резонансного тока в системе металл–молекула–металл и колебательных переходов в молекуле при резонансном токе, несмотря на различие в деталях, обычно базируются на двух главных положениях: 1) гамильтониан резонансной системы — это одноэлектронный гамильтониан нейтральной молекулы, резонансные уровни — одночастичные уровни нейтральной молекулы; 2) взаимодействие токовых электронов с молекулярными колебаниями — это неадиабатическая часть полного одноэлектронного гамильтониана молекулы (оператор рассеяния электрона на фонах во вторично-квантованном виде).

В этой статье мы покажем, что первое положение неприменимо к обычно изучаемым в эксперименте не слишком большим молекулам, у которых наименьшая энергия электронного возбужде-

*E-mail: kozhushner@gmail.com

ния ($\sim 2-3$ эВ) существенно меньше разницы между потенциалом ионизации и сродством к электрону ($\sim 5-9$ эВ). Заметим, что на качественном уровне представление о необходимости учитывать именно энергии добавления или изъятия одного электрона высказывалось в работе [3]. Согласно второму положению, для расчета нагревания молекулы необходимо вводить много констант электрон-колебательного взаимодействия, потому что для каждой моды они разные, хотя сами эти константы в некоторых случаях могут быть найдены из добавочных экспериментов по оптическому возбуждению или кинетики перезарядки этой молекулы [11]. Поскольку промежуточным резонансным состоянием молекулы является состояние положительного или отрицательного молекулярного иона, а начальным и конечным — состояние нейтральной молекулы, в настоящей статье мы воспользовались методом многофононных электронных переходов, хорошо разработанным в физике конденсированных состояний. Вместо неизвестных констант взаимодействия нами используются энергии реорганизации молекулярных колебаний, которые могут быть легко рассчитаны с хорошей точностью.

В разд. 2 мы приводим краткую теорию резонансного тока через молекулу (см. также [5, 14]), а в последующих разделах рассматриваются непосредственно колебательные переходы в молекуле при резонансном токе.

2. ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РЕЗОНАНСНОГО ТОКА ЧЕРЕЗ МОЛЕКУЛУ

Мы рассматриваем ток через молекулу как последовательные акты рассеяния электронов (дырок) на молекуле с их переносом из одного электрода в другой. Характерные токи через различные молекулы $I \leq 10^{-7}$ А, т. е. среднее время между актами переноса элементарного заряда $\tau \geq 10^{-12}$ с, что на 2–3 порядка больше времени электронной релаксации в металле электрода. Поэтому вероятности соответствующих переходов можно усреднять по равновесным распределениям электронов в электродах.

Амплитуда переноса электрона между электродами в одноэлектронном приближении в общем виде записывается стандартным образом [15, 16]:

$$A_{if}(\varepsilon) = \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon) U_i(\mathbf{r}) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon; V) \times \\ \times U_f(\mathbf{r}') \psi_f^*(\mathbf{r}'; \varepsilon) \equiv \langle \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon) U_i(\mathbf{r}) \times \\ \times |G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon; V)| U_f(\mathbf{r}') \psi_f(\mathbf{r}'; \varepsilon) \rangle. \quad (1)$$

Здесь $\psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon)$, $\psi_f(\mathbf{r}'; \varepsilon)$ — волновые функции электрона с энергией ε в начальном и конечном электроде, $U_i(\mathbf{r})$, $U_f(\mathbf{r}')$ — одноэлектронные потенциальные энергии в соответствующих электродах, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon; V)$ — одноэлектронная функция Грина (ОФГ) системы без электродов, но с учетом разности потенциалов V между электродами. Если между электродами вакуум, то для малых напряжений V ОФГ имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \varepsilon; 0) = -\frac{1}{2\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \exp\left\{-\sqrt{2|\varepsilon|}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\right\}. \quad (2)$$

(Здесь и далее используется атомная система единиц.) В формуле (2) энергия отсчитывается от вакуумного уровня, и вакуумная ОФГ определяет амплитуду туннельного переноса электрона.

Выражение для амплитуды заметно изменяется, если между электродами помещена молекула, которая взаимодействует с электронами при их переносе. В этом случае

$$A_{if, \nu_i \nu_f}(\varepsilon_i, \varepsilon_f) = \langle \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon_i) U_i(\mathbf{r}) \Psi_{\nu_i}^0(\{\mathbf{r}_N\}) \times \\ \times G_M(\varepsilon_i + E_{\nu_i}; V) \Psi_{\nu_f}^0(\{\mathbf{r}'_N\}) U_f(\mathbf{r}') \psi_f(\mathbf{r}'; \varepsilon_f) \rangle. \quad (3)$$

Здесь $\Psi_{\nu_i}^0(\{\mathbf{r}_N\})$ и $\Psi_{\nu_f}^0(\{\mathbf{r}'_N\})$ — волновые функции молекулы, зависящие от координат N электронов, отвечающие начальному ν_i и конечному ν_f состояниям с энергиями E_{ν_i} и E_{ν_f} . Естественно, в реальном переходе энергия сохраняется, поэтому $\varepsilon_i + E_{\nu_i} = \varepsilon_f + E_{\nu_f}$.

Выражение для $G_M(\varepsilon_i + E_{\nu_i}; V)$ в присутствии молекулы, т. е. системы, содержащей электроны, согласно определению ОФГ [17] содержит слагаемые, отвечающие добавлению электрона к системе и изъятию электрона из системы (дырочная часть):

$$G_M(\varepsilon_i + E_{\nu_i}; V) = \\ = \sum_{\nu} \frac{\Psi_{\nu}^{-*}(\{\mathbf{r}_{N+1}\}; V) \Psi_{\nu}^{-}(\{\mathbf{r}'_{N+1}\}; V)}{\varepsilon_i - (E_{\nu}^{-}(V) - E_{\nu_i})} + \\ + \sum_{\mu} \frac{\Psi_{\mu}^{+*}(\{\mathbf{r}_{N-1}\}; V) \Psi_{\mu}^{+}(\{\mathbf{r}'_{N-1}\}; V)}{\varepsilon_i - (E_{\nu_i} - E_{\mu}^{+}(V))}. \quad (4)$$

Здесь $\Psi_{\nu}^{-}(\{\mathbf{r}'_{N+1}\})$ — волновая функция отрицательного молекулярного иона, и поскольку сумма по всем состояниям включает также интеграл по непрерывному спектру, при соответствующих ν функция $\Psi_{\nu}^{-}(\{\mathbf{r}'_{N+1}\})$ соответствует состояниям рассеяния электрона на нейтральной молекуле. Точно так же $\Psi_{\mu}^{+}(\{\mathbf{r}'_{N-1}\})$ — волновая функция состояния положительного молекулярного иона, а состояния непрерывного спектра соответствуют состояниям рассеяния электрона на двухзарядном положительном молекулярном ионе.

В дальнейшем будем считать, что электронное состояние молекулы при переходе не меняется, $\nu_i = \nu_f$, и является основным электронным состоянием молекулы, $\nu_i \equiv \nu_0$. В знаменателе первой суммы в (4) стоит выражение $\varepsilon_i - \varepsilon_\nu^-(V)$, где квазиодночастичная электронная энергия

$$\varepsilon_\nu^-(V) = E_\nu^-(V) - E_{\nu_0}. \quad (5)$$

Если $V = 0$ и можно пренебречь влиянием электродов на энергию состояний молекулы, то при значении ν , соответствующем основному состоянию отрицательного иона, $\nu \equiv 0$, получаем

$$\varepsilon_0^-(0) = E_0^-(0) - E_{\nu_0} = -A, \quad (5a)$$

где A — сродство электрона к молекуле. Точно так же можно ввести квазиодночастичные дырочные энергии:

$$\varepsilon_\mu^+(V) = E_{\nu_0} - E_\mu^+(V), \quad (6)$$

и для $\mu = 0$

$$\varepsilon_0^+(0) = E_{\nu_0} - E_0^+(0) = -I_{ion}, \quad (6a)$$

где I_{ion} — потенциал ионизации молекулы.

Квазиодночастичным энергиям (5) и (6) можно ввести в соответствие так называемые дайсоновские одночастичные электронные и дырочные волновые функции [18, 19], которые получаются, если подставить (4) в (3):

$$\psi_{D\nu}^-(\mathbf{r}; V) = \langle \Psi_{\nu_0}(\{\mathbf{r}_N\}) | \Psi_\nu^-(\{\mathbf{r}_{N+1}\}; V) \rangle, \quad (7)$$

$$\psi_{D\mu}^+(\mathbf{r}; V) = \langle \Psi_\mu^+(\{\mathbf{r}'_{N-1}\}; V) | \Psi_{\nu_0}(\{\mathbf{r}_N\}) \rangle. \quad (8)$$

Теперь амплитуду перехода можно записать в стандартном одночастичном виде:

$$A_{if}(\varepsilon; V) = \left\langle \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon) U_i(\mathbf{r}) \left| \sum_\nu \frac{\psi_{D\nu}^-(\mathbf{r}; V) \psi_{D\nu}^{*-}(\mathbf{r}'; V)}{\varepsilon - \varepsilon_\nu^-(V) - i\Gamma_e} + \sum_\mu \frac{\psi_{D\mu}^{+*}(\mathbf{r}; V) \psi_{D\mu}^+(\mathbf{r}'; V)}{\varepsilon - \varepsilon_\mu^+(V) - i\Gamma_h} \right| U_f(\mathbf{r}') \psi_f(\mathbf{r}'; \varepsilon_f) \right\rangle. \quad (9)$$

Здесь $\Gamma_{e,h}$ — полная ширина электронного или дырочного уровня за счет ухода электрона (дырки) с резонансного уровня в электроды,

$$\Gamma_{e,h} = \gamma_{e,h}^C + \gamma_{e,h}^A, \quad (10)$$

где $\gamma_{e,h}^C$ и $\gamma_{e,h}^A$ — вероятности ухода электрона или дырки соответственно в катод или анод.

В действительности, из-за взаимодействия концов молекулы с электродами электронная энергия

молекулы изменяется, однако в случае многоэлектронной молекулы эти изменения для нейтральной молекулы и иона примерно одинаковы и в выражениях для энергий (6) и (6a) соответствующие им члены сокращаются. Однако энергии молекулярных ионов, в отличие от энергии нейтральной молекулы, значительно уменьшаются из-за поляризационного взаимодействия заряда иона с электродами (взаимодействие с зарядом-отражением) [14]. Характерная величина уменьшения энергии иона $\delta E_{im}^- \approx \delta E_{im}^+ \approx -1$ эВ. Тогда при малых напряжениях самый нижний электронный уровень $\varepsilon_0^-(0) \approx -A - 1$ эВ, а самый верхний дырочный уровень $\varepsilon^+(0) \approx -I_{ion} + 1$ эВ.

При малых напряжениях энергия ε электронов, участвующих в переносе между электродами, близка к E_F — энергии Ферми электродов; для золотых электродов $\varepsilon \approx E_F = -5.5$ эВ. Для молекул с сопряженными связями, ток через которые обычно изучается в эксперименте, $A \leq 2.5$ эВ, $I \geq 6.8$ эВ. Таким образом, $\varepsilon_0^-(0) \geq -3.5$ эВ и $\varepsilon_\mu^+(0) \leq -5.8$ эВ, т.е. уровень Ферми лежит между $\varepsilon_0^-(0)$ и $\varepsilon_\mu^+(0)$ ближе к дырочному уровню. Значит, ток будет чисто туннельным, как правило, с большим вкладом дырочной компоненты.

Для не сверхдлинных молекул нельзя ввести понятие химического потенциала, хотя бы потому, что энергия, необходимая для отрыва электрона, I_{ion} не равна энергии присоединения электрона A , причем и та, и другая зависят от числа электронов. Только макромолекулы можно представить как полупроводник, и их химический потенциал выравнивается с химическим потенциалом электродов благодаря переходу небольшого числа электронов и возникновению контактной разности потенциалов. Ничего подобного нельзя себе представить с обычными молекулами, исследуемыми в эксперименте. Тем не менее, в большом числе работ, рассматривающих ток через обычные молекулы (см., например, [1, 20–22]), уровень Ферми помещается точно посередине между нижним возбужденным электронным уровнем (LUMO) и верхним заполненным уровнем (HOMO), как будто молекула — полупроводник. Это продельвается даже для молекулы бензола, хотя для бензола $I_{ion} = 9.2$ эВ, а сродство к электрону отрицательно.

В подавляющем большинстве теоретических работ (см., например, [23–25]), а также ссылки в обзоре [11]) ОФГ рассчитывается с использованием одноэлектронного гамильтониана нейтральной молекулы, полученного с помощью различных вариантов метода локальной электронной плотности (LDA),

$G(E) = (\hat{H}_{LDA} - E)^{-1}$, где дырочными и электронными энергиями являются уровни соответственно заполненных и незаполненных орбиталей, а волновыми функциями — сами орбитали (ОМО) и (УМО). Такой подход справедлив только для очень больших молекул, по существу, макросистем с большим числом электронов, где гамильтониан системы и одноэлектронные уровни практически не зависят от числа электронов. В таких системах низшие незаполненные состояния (LUMO), являясь, по существу, состояниями электронных возбуждений системы, совпадают с состояниями добавленных электронов, а энергии и волновые функции высших заполненных состояний (НОМО) — это состояния дырок, и энергия возбуждения электрона совпадает с разностью между нижней электронной энергией и высшей дырочной. Однако этот подход совершенно неприменим к не очень большим молекулам, обычно исследуемым в эксперименте. Например, даже для достаточно большой молекулы фуллерена низшая энергия электронного возбуждения, т. е. разность энергий между LUMO и НОМО, составляет приблизительно 2 эВ, в то время как $\varepsilon_0^- - \varepsilon_0^+ = I_{ion} - A = 7.2 \text{ эВ} - 2.7 \text{ эВ} = 4.5 \text{ эВ}$. Примерно такое же соотношение и для других исследуемых молекул с сопряженными связями.

Рассмотрим теперь зависимость электронных и дырочных энергий, а также волновых функций от приложенного к электродам напряжения V . Для определенности будем считать один из электродов заземленным, тогда при $V > 0$ этот электрод будет катодом, а при $V < 0$ — анодом. Обычно $|V| \leq (1-2) \text{ В}$, меньше характерной ширины π -электронной зоны в молекуле, и при межэлектродном расстоянии $d \approx 2 \text{ нм}$ напряженность поля $F = V/d \sim 10^{-3} \text{ ат. ед.}$, т. е. для расчета зависимости энергий молекулы и ионов можно использовать теорию возмущений. Тогда

$$E_{\nu_0}(V) = E_{\nu_0} - \frac{1}{2}\alpha_0 F^2, \quad (11)$$

$$E_{\nu}^-(V) = E_{\nu}^-(0) - \int d\mathbf{r} |\psi_{D\nu}^-(\mathbf{r}; 0)|^2 \frac{V}{d} z - \frac{1}{2}\alpha_- F^2, \quad (11a)$$

$$E_{\mu}^+(V) = E_{\mu}^+(0) + \int d\mathbf{r} |\psi_{D\mu}^+(\mathbf{r}; 0)|^2 \frac{V}{d} z - \frac{1}{2}\alpha_+ F^2. \quad (11b)$$

Здесь α_0 , α_- , α_+ — поляризуемости соответственно нейтральной молекулы и ионов, для исследуемых молекул они приблизительно равны. Для молеку-

лы, симметричной относительно середины расстояния между электродами, имеем

$$\int d\mathbf{r} |\psi_{D\nu,\mu}^{\pm}(\mathbf{r}; 0)|^2 \frac{V}{d} z \approx 0.5V.$$

Подставляя (11), (11a), (11b) в выражения (5) и (6), получаем зависимости электронных и дырочных энергий от напряжения:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\nu}^-(V) &\approx \varepsilon_{\nu}^-(0) - \delta E_{im}^- - \frac{V}{2}, \\ \varepsilon_{\mu}^+(V) &\approx \varepsilon_{\mu}^+(0) + \delta E_{im}^+ - \frac{V}{2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Уровень Ферми незаземленного электрода меняется с изменением напряжения и равен $E_F - V$.

Полный ток между электродами записывается в стандартном виде:

$$I = 2\pi \int d\varepsilon \rho_C(\varepsilon - E_F) \rho_A(\varepsilon + V - E_F) |A_{if}(\varepsilon, V)|^2 \times [f(\varepsilon - E_F, kT) - f(\varepsilon + V - E_F, kT)]. \quad (13)$$

Здесь ρ_c и ρ_a — плотности электронных состояний в катоде и аноде, $f(\varepsilon - E_F, kT)$ — функция распределения Ферми-Дирака, а вместо $A_{if}(\varepsilon, V)$ необходимо подставить выражения (9) и (11). Пока напряжение V таково, что электронные и дырочные уровни $\varepsilon_{\nu}^-(V)$ и $\varepsilon_{\mu}^+(V)$ лежат вне токового энергетического интервала $[E_F, E_F - V]$ и далеко от его границ (см. ниже), ток мал, он является чисто туннельным и зависит от d экспоненциально, $I \sim \exp(-2\beta d)$, где туннельный параметр β зависит от электронных характеристик молекулы [26]. Однако ток резко возрастает, т. е. становится резонансным, если $\varepsilon_{\mu}^+(V) \geq E_F - V$ или $\varepsilon_{\nu}^-(V) \leq E_F$. Используя (12), (5a) и (6a), получаем условия дырочного и электронного резонансов:

$$V \geq 2(I - \delta E_{im}^+ + E_F), \quad (14)$$

$$V \geq 2(-A - \delta E_{im}^- - E_F). \quad (14a)$$

Равенства в этих выражениях соответствуют величинам пороговых напряжений для дырочного и электронного резонансных токов, V_{th}^h , V_{th}^e . Из значений характерных для молекул величин I , A и δE_{im} , приведенных выше, видно, что дырочный резонанс наступает при меньших напряжениях, т. е. при $V_{th}^h < V_{th}^e$.

В некоторых теоретических работах [25, 27, 28] туннельно-резонансные токи через молекулу рассчитываются с помощью весьма общего метода Келдыша с неравновесными ОФГ (НОФГ). В этом методе принципиально, что используется одноэлектронный

гамильтониан для молекулы в предположении, что он не зависит от числа электронов. Выше мы показали, что это предположение непригодно для исследуемых молекул. В методе НОФГ не учитываются поправки к энергиям уровней δE_{im} , но зато учитываются поправки к энергиям за счет взаимодействия концов молекулы с электродами, которые, как показано выше, не влияют на резонансные энергии.

3. УЧАСТИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ В РЕЗОНАНСНОМ ТОКЕ

Взаимодействие молекулярных колебаний с зарядами, которые переносятся через молекулу при резонансном токе, можно точно описать, если включить в волновые функции молекулы и молекулярного иона в выражении для амплитуды резонансного переноса в формулах (3), (4) колебательные переменные. Тогда вместо $\Psi_{\nu_i}^0(\{\mathbf{r}_N\})$ надо записать электронно-колебательную волновую функцию, которая в адиабатическом приближении имеет вид $\Psi_{\nu_i}^0(\{\mathbf{r}_N\}) \prod_{\mu} \chi_{n_{\mu}}(\xi_{\mu})$. Точно так же должна быть записана волновая функция конечного состояния. Здесь $\chi_{n_{\mu}}(\xi_{\mu})$ — волновая функция μ -го нормального колебания молекулы с номером колебательного состояния n_{μ} с координатой ξ_{μ} . Вместо $\Psi_{\nu}^{-,+}(\{\mathbf{r}_{N\pm 1}\})$ следует записать

$$\Psi_{\nu}^{-,+}(\{\mathbf{r}_{N\pm 1}\}) \prod_{\mu} \chi_{n_{\mu}}(\xi_{\mu} + \delta_{\mu}^{-,+}).$$

Заметим, что система нормальных колебаний молекулярного иона практически всегда совпадает с системой нейтральной молекулы, если только молекула не испытывает конформационного перехода при добавлении или отнятии одного электрона. Однако положения равновесия в колебательных модах нейтральной молекулы и иона $\delta_{\mu}^{-,+}$ различаются при изменении зарядового состояния системы [29–32], причем в многоатомной молекуле

$$\delta_{\mu'}^{-,+} \ll \delta_{\mu'}^0, \quad (15)$$

где $\delta_{\mu'}^0$ — амплитуда нулевого колебания моды μ' .

Начальное, конечное и промежуточное состояния молекулы теперь должны характеризоваться не только квантовыми числами электронных состояний, но и совокупностью колебательных состояний $\{n_{\mu}^{0i,0f,-,+}\}$ и колебательной энергией $E_{\nu}^{0i,0f,-,+}$ нейтральной молекулы и ионов. Амплитуда туннельно-резонансного перехода (9) будет выглядеть следующим образом (мы приведем только дырочную ее часть и учтем только низшее, $\mu = 0$, состояние положительного иона):

$$A_{i,f;\{n_{\mu}^{0i}\},\{n_{\mu}^{0f}\}}(\varepsilon) = \langle \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon) | U_i(\mathbf{r}) | \psi_{D_0}^{+*}(\mathbf{r}; V) \rangle \langle \psi_{D_0}^+(\mathbf{r}'; V) | U_f(\mathbf{r}') | \psi_f^*(\mathbf{r}') \rangle \times \\ \times \sum_{E_{\nu}^+} \sum_{\{n_{\mu}^+ \in E_{\nu}^+\}} \frac{\prod_{\mu} \langle \chi_{n_{\mu}^{0i}}(\xi_{\mu}) | \chi_{n_{\mu}^+}(\xi_{\mu} + \delta_{\mu}^+) \rangle \langle \chi_{n_{\mu}^+}(\xi_{\mu} + \delta_{\mu}^+) | \chi_{n_{\mu}^{0f}}(\xi_{\mu}) \rangle}{\varepsilon - \varepsilon^+(V) + \Delta_{\nu} + i\Gamma}. \quad (16)$$

Здесь сумма по $\{n_{\mu}^+ \in E_{\nu}^+\}$ означает суммирование по всем колебательным состояниям промежуточного иона, соответствующим полной колебательной энергии E_{ν}^+ , и

$$\Delta_{\nu} = E_{\nu}^+ - E_{\nu}^{0i}. \quad (17)$$

Изменение колебательной энергии молекулы при переходе обозначим

$$\Delta_{\nu}^{if} = E_{\nu}^{0f} - E_{\nu}^{0i}, \quad (18)$$

кроме того, введем разность энергий промежуточного и конечного состояний:

$$\Delta_{\nu}' = E_{\nu}^{0f} - E_{\nu}^+ = \Delta_{\nu}^{if} - \Delta_{\nu}. \quad (19)$$

Из-за малости сдвигов (15) в каждой моде конечный вклад дают лишь переходы без изменения засе-

ленности или с изменением ее на единицу [29, 30, 33], и характерное число колебательных переходов с изменением заселенностей в (16) существенно меньше полного числа колебательных мод молекулы. Поэтому номера мод, в которых происходит такое изменение в матричных элементах

$$\langle \chi_{n_{\mu}^{0i}}(\xi_{\mu}) | \chi_{n_{\mu}^+}(\xi_{\mu} + \delta_{\mu}^+) \rangle$$

и

$$\langle \chi_{n_{\mu}^+}(\xi_{\mu} + \delta_{\mu}^+) | \chi_{n_{\mu}^{0f}}(\xi_{\mu}) \rangle$$

в (16) не коррелируют. В этом случае можно записать

$$\begin{aligned}
& \sum_{\{n_\mu^+ \in E_\nu^+\}} \prod_{\mu} \langle \chi_{n_\mu^{0i}}(\xi_\mu) | \chi_{n_\mu^+}(\xi_\mu + \delta_\mu^+) \rangle \times \\
& \quad \times \langle \chi_{n_\mu^+}(\xi_\mu + \delta_\mu^+) | \chi_{n_\mu^{0f}}(\xi_\mu) \rangle = \\
& = \sum_{\{n_\mu^+ \in E_\nu^+\}} \prod_{\mu} \langle \chi_{n_\mu^{0i}}(\xi_\mu) | \chi_{n_\mu^+}(\xi_\mu + \delta_\mu^+) \rangle \times \\
& \quad \times \sum_{\{n_\mu^+ \in E_\nu^+\}} \prod_{\mu} \langle \chi_{n_\mu^+}(\xi_\mu + \delta_\mu^+) | \chi_{n_\mu^{0f}}(\xi_\mu) \rangle. \quad (20)
\end{aligned}$$

Как показано в работах [28–30], каждая сумма в (20) является функцией параметра системы — энергии реорганизации E_r и соответствующего изменения энергии при переходе:

$$\begin{aligned}
& \sum_{\{n_\mu^+ \in E_\nu^+\}} \prod_{\mu} \langle \chi_{n_\mu^{0i}}(\xi_\mu) | \chi_{n_\mu^+}(\xi_\mu + \delta_\mu^+) \rangle = \\
& \quad = P(E_r, \Delta_\nu), \quad (21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \sum_{\{n_\mu^+ \in E_\nu^+\}} \prod_{\mu} \langle \chi_{n_\mu^+}(\xi_\mu + \delta_\mu^+) | \chi_{n_\mu^{0f}}(\xi_\mu) \rangle = \\
& \quad = P(E_r, \Delta'_\nu). \quad (21a)
\end{aligned}$$

Энергия реорганизации E_r определяется следующим образом [29, 30, 34]:

$$E_r = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \omega_{\mu} (\delta_{\mu}^+)^2, \quad (22)$$

где δ_{μ}^+ измеряется в единицах δ_{μ}^0 , т. е., согласно (15), $\delta_{\mu}^+ \ll 1$. Амплитуда резонансного перехода теперь может быть записана в виде

$$\begin{aligned}
A_{i,f;\{n_\mu^{0i}\},\{n_\mu^{0f}\}}(\varepsilon) & = \langle \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon) | U_i(\mathbf{r}) | \psi_{D_0}^{+*}(\mathbf{r}; V) \rangle \times \\
& \quad \times \langle \psi_{D_0}^+(\mathbf{r}'; V) | U_f(\mathbf{r}') | \psi_f^*(\mathbf{r}') \rangle \times \\
& \quad \times \sum_{\Delta_\nu} \frac{P(E_r, \Delta_\nu) P(E_r, \Delta_\nu^{if} - \Delta_\nu)}{\varepsilon - \varepsilon^+(V) + \Delta_\nu + i\Gamma}. \quad (23)
\end{aligned}$$

Подставим (23) в выражение для тока (13) и учтем следующие обстоятельства:

1) пороговое напряжение на электродах, при котором наступает резонансный переход (в нашем случае — дырочный) (см. (14)), $V_{th}^h \gg kT$;

2) плотности энергий электронных состояний в электродах являются плавными функциями энергии, т. е. они мало меняются на энергиях масштаба γ_h^C и γ_h^A .

Тогда получаем выражение для резонансного тока через молекулу, при котором происходит изменение колебательной энергии на величину Δ_ν^{if} ,

$$\begin{aligned}
I_h(\Delta_\nu^{if}) & = \frac{\gamma_h^C \gamma_h^A}{2\pi} \times \\
& \quad \times \int d\varepsilon \left| \sum_{\Delta_\nu} \frac{P(E_r, \Delta_\nu) P(E_r, \Delta_\nu^{if} - \Delta_\nu)}{\varepsilon - \varepsilon^+(V) + \Delta_\nu + i\Gamma} \right|^2 \times \\
& \quad \times (1 - f(\varepsilon + V - E_F, kT)). \quad (24)
\end{aligned}$$

Ширины резонансного уровня γ_h^C и γ_h^A — это вероятности ухода дырки с молекулы соответственно в катод и анод, и в соответствии с этим они рассчитываются по формулам

$$\begin{aligned}
\gamma_h^C & = 2\pi |\langle \psi_i(\mathbf{r}; \varepsilon) | U_i(\mathbf{r}) | \psi_{D_0}^{+*}(\mathbf{r}; V) \rangle|^2 \times \\
& \quad \times \rho_C(\varepsilon^+(V) - E_F), \quad (25)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\gamma_h^A & = 2\pi |\langle \psi_{D_0}^+(\mathbf{r}'; V) | U_f(\mathbf{r}') | \psi_f^*(\mathbf{r}') \rangle|^2 \times \\
& \quad \times \rho_A(\varepsilon^+(V) - E_F + V). \quad (25a)
\end{aligned}$$

Нетрудно увидеть, что выражение для тока (24) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned}
I_h(\Delta_\nu^{if}) & = \frac{\gamma_h^C \gamma_h^A}{2\pi} \times \\
& \quad \times \int d\varepsilon \sum_{\Delta_\nu} \frac{J(E_r, \Delta_\nu) J(E_r, \Delta_\nu^{if} - \Delta_\nu)}{(\varepsilon - \varepsilon^+(V) + \Delta_\nu)^2 + \Gamma^2} \times \\
& \quad \times (1 - f(\varepsilon + V - E_F, kT)). \quad (26)
\end{aligned}$$

Здесь $J(E_r, \Delta_\nu) = P(E_r, \Delta_\nu)^2$ — известная из теории многофононных электронных переходов функция Пекара–Хуана [28, 29, 32], точное аналитическое выражение для которой определено лишь в случае, когда частоты всех колебаний одинаковы, $\omega_\mu = \omega$, и $\Delta_\nu = p\omega$, где p — целое число. В этом случае

$$\begin{aligned}
J(E_r, \Delta_\nu) & = \exp \left\{ -\frac{E_r}{\omega} \operatorname{cth} \frac{\omega}{2kT} + \frac{\Delta_\nu}{2kT} \right\} \times \\
& \quad \times \tilde{I}_{\Delta_\nu/\omega} \left(\frac{E_r}{\omega \operatorname{sh}(\omega/2kT)} \right), \quad (27)
\end{aligned}$$

где T — температура колебательной системы, $\tilde{I}_p(z)$ — функция Бесселя мнимого аргумента. Очевидно, что в силу полноты системы собственных функций осцилляторов,

$$\sum_{\Delta_\nu} J(E_r, \Delta_\nu) = 1. \quad (27a)$$

Частоты молекулярных колебаний можно разбить на две группы: первая группа — высокочастотные колебания с частотами $\omega \gg kT$, вторая — низкочастотные колебания с частотами $\omega < kT$. Колебаний первой группы гораздо больше, это в основном квазилокальные колебания, а колебания второй

группы соответствуют относительным смещениям больших частей молекулы. Можно разбить энергию реорганизации и изменение энергии на части в соответствии с группой колебаний:

$$E_r = E_r^{(1)} + E_r^{(2)}, \quad (28)$$

$$\Delta_\nu = \Delta_\nu^{(1)} + \Delta_\nu^{(2)}. \quad (28a)$$

При этом всегда $\Delta_\nu^{(1)} \geq 0$, так как начальная заселенность мод первой группы равна нулю, в то время как $\Delta_\nu^{(2)}$ может быть любого знака.

Полная функция

$$J(E_r, \Delta_\nu) = J^{(1)}(E_r^{(1)}, \Delta_\nu^{(1)}) J^{(2)}(E_r^{(2)}, \Delta_\nu^{(2)}), \quad (29)$$

где $J^{(2)}$ описывается выражением [34, 35]

$$J^{(2)}(E_r, \Delta_\nu) = \frac{1}{2\sqrt{\pi E_r^{(2)} kT}} \times \exp\left\{-\frac{(E_r^{(2)} - \Delta_\nu^{(2)})^2}{4E_r^{(2)} kT}\right\}. \quad (30)$$

При условии

$$\frac{\bar{\omega}_\mu}{kT} \gg 1, \quad \frac{E_r^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu} \ll \exp\left\{\frac{\bar{\omega}_\mu}{2kT}\right\}, \quad (31)$$

где $\bar{\omega}_\mu$ — некая усредненная частота колебаний первой группы, получаем из (27)

$$J^{(1)}(E_r^{(1)}, \Delta_\nu^{(1)}) = \exp(-a) \prod_{\mu \in (1)} (a_\mu)^{p_\mu} = \exp\left\{-\frac{E_r^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu}\right\} \frac{(E_r^{(1)}/\bar{\omega}_\mu)^P}{P!}. \quad (32)$$

Здесь

$$a_\mu = \frac{E_r^\mu}{\bar{\omega}_\mu} = \frac{1}{2}(\delta_\mu^+)^2; \\ a = \sum_{\mu \in (1)} a_\mu; \quad p_\mu = 0, 1; \quad (32a) \\ \Delta_\nu^{(1)} = \sum_{\mu \in (1)} \omega_\mu p_\mu; \quad P = \frac{\Delta_\nu^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu}.$$

4. НАГРЕВ МОЛЕКУЛЫ В РЕЗОНАНСНОМ ТОКЕ

Рассмотрим сначала случай полного резонанса, когда резонансный уровень $\varepsilon^+(V)$ находится

глубоко в «токовом» энергетическом интервале $[E_F - V, E_F]$, т. е. $\varepsilon^+(V) - E_F + V \gg \Gamma, kT, \Delta$, где Δ — характерное изменение колебательной энергии. В этом случае $f(\varepsilon + V - E_F, kT) = 0$, в формуле (26) интеграл по ε равен π/Γ , а сумма по Δ равна 1 в силу (27a) и полный ток

$$I_h^{tot} = \frac{\gamma_h^C \gamma_h^A}{2(\gamma_h^C + \gamma_h^A)}. \quad (33)$$

Средняя энергия, выделяющаяся в молекуле при резонансном переносе одного элементарного заряда, $\overline{\Delta_\nu^{if}}$ вычисляется с помощью формул (26) и (33):

$$\overline{\Delta_\nu^{if}} = \sum_{\Delta_\nu^{if}} \Delta_\nu^{if} \sum_{E_r} J(E_r, \Delta_\nu) J(E_r, \Delta_\nu^{if} - \Delta_\nu). \quad (34)$$

Используя формулы (28), (28a) и (29), получаем

$$\overline{\Delta_\nu^{if}} = \sum_{\overline{\Delta_\nu^{if(1)}} > 0} \overline{\Delta_\nu^{if(1)}} \sum_{\Delta_\nu^{(1)}} J^{(1)}(E_r^{(1)}, \Delta_\nu^{(1)}) \times \\ \times J^{(1)}(E_r^{(1)}, \overline{\Delta_\nu^{if(1)}} - \Delta_\nu^{(1)}) + \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_\nu^{(2)} J^{(2)}(E_r^{(2)}, \Delta_\nu^{(2)}) \int_{-\infty}^{\infty} d\overline{\Delta_\nu^{if(2)}} \overline{\Delta_\nu^{if(2)}} \times \\ \times J^{(2)}(E_r^{(2)}, \overline{\Delta_\nu^{if(2)}} - \Delta_\nu^{(2)}). \quad (34a)$$

Здесь вместо $J^{(1)}(E_r^{(1)}, \Delta_\nu^{(1)})$ и $J^{(2)}(E_r^{(2)}, \Delta_\nu^{(2)})$ должны использоваться выражения (32) и (30). Нетрудно убедиться, что второе слагаемое в (34a) равно $2E_r^{(2)}$.

Для расчета средней энергии, выделяющейся в высокочастотные моды, используем (32) и (32a):

$$\overline{\Delta_\nu^{if}} = \bar{\omega}_\mu \exp\left\{-\frac{2E_r^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu}\right\} \sum_{P \geq 1} \left(\frac{E_r^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu}\right)^P \times \\ \times P \sum_{0 \leq P' \leq P} \frac{1}{P!(P-P)!}. \quad (35)$$

Простое вычисление показывает, что двойная сумма в (35) равна

$$2 \frac{E_r^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu} \exp\left\{\frac{2E_r^{(1)}}{\bar{\omega}_\mu}\right\},$$

откуда получаем, что и для высокочастотных мод $\overline{\Delta_\nu^{if}} = 2E_r^{(1)}$. Таким образом, получается фундаментальное выражение для средней энергии, передаваемой в молекулу при резонансном переносе элементарного заряда в случае глубокого резонанса,

$$\overline{\Delta_\nu^{if}} = 2E_r. \quad (36)$$

Средняя энергия, передаваемая одним прошедшим зарядом в одну μ -ю моду, $\Delta_\mu = 2E_r^\mu$, где

$$E_r^\mu = \frac{1}{2}\omega_\mu(\delta_\mu^+)^2$$

(см. (22)). Поскольку энергия возбуждения в этой моде равна ω_μ , отсюда получаем, что вероятность колебательного перехода в одной μ -й моде в единицу времени

$$W_\mu = (\delta_\mu^+)^2 I, \quad (37)$$

а мощность N , выделяющаяся в молекуле при резонансном токе, согласно (36), равна

$$N = 2E_r I, \quad (38)$$

где ток задается выражением (33).

Если дырочный резонансный уровень находится вблизи уровня Ферми анода, то выражение для полного тока, т.е. выражение (26), просуммированное по всем возможным Δ_ν^{if} , имеет вид

$$I = \frac{\gamma_h^C \gamma_h^A}{2\Gamma} \sum_{P=0}^{\infty} \exp\left\{\frac{E_r^{(1)}}{\bar{\omega}}\right\} \frac{\left(E_r^{(1)}/\bar{\omega}\right)^P}{P!} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta_\nu^{(2)} \left(2\pi E_2^{(2)}\right)^{-1/2} \times \\ \times \exp\left\{-\frac{\left(E_2^{(2)} - \Delta_\nu^{(2)}\right)^2}{4E_2^{(2)}kT}\right\} \times \\ \times \left[1 + \exp\left\{\frac{E_F - V - \varepsilon^+(V) - \bar{\omega}P - \Delta_\nu^{(2)}}{kT}\right\}\right]^{-1}. \quad (39)$$

При выводе (39) предполагалось, что $\Gamma \ll kT$. Действительно, максимальный наблюдавшийся резонансный ток через одну молекулу [36], при котором наблюдался разрыв молекулы, явно соответствовал вхождению в токовый промежуток нескольких резонансных уровней и был порядка 10^{-6} А, $I \sim 10^{-4}$ ат. ед. В этом предельном случае, согласно формуле (33), $\Gamma \leq 50$ К. Поэтому можно считать, что даже при азотных температурах наше предположение оправдано.

Из (39) видно, что при $\bar{\omega} \leq E_r^{(1)} \leq 2\bar{\omega}$ максимальное значение резонансного тока достигается при увеличении напряжения после порогового V_{th} (см. (14) и (14а)) на величину δV , такую, чтобы в токовый промежуток вошел энергетический уровень дырки с несколькими (≈ 3) высокочастотными квантами, $\varepsilon^+(V_{th}) - 3\bar{\omega}$. Согласно формуле (12), получаем $\delta V \approx 6\bar{\omega}$. Если $\bar{\omega} \approx 0.1$ эВ, то это значит, что

ток возрастает при увеличении напряжения после порогового на величину ~ 0.5 В. Из-за фактического разброса молекулярных частот увеличение тока происходит не ступенчато, а плавно.

Расчет средней мощности, выделяющейся в молекуле при напряжении, близком к пороговому, дает следующий результат. При условии, что

$$\delta_r = \varepsilon^+(V) - E_F + V \ll \bar{\omega}, \quad (40)$$

получаем

$$N = E_r \left\{1 + \exp\left(-\frac{\bar{\omega} - \delta_r}{kT}\right)\right\} I. \quad (41)$$

Таким образом, вблизи порога резонанса средняя энергия, выделяющаяся в молекуле на один прошедший элементарный заряд, $\overline{\Delta_\nu^{if}} = N/I \approx E_r$. При увеличении напряжения резонансный уровень постепенно входит глубоко в токовый промежуток, увеличивается ток и вместе с ним и $\overline{\Delta_\nu^{if}}$, постепенно доходя до предельной величины $2E_r$.

Как видно из формулы (22), энергия реорганизации E_r — это колебательная энергия нейтральной молекулы при расположении атомных ядер, соответствующих основному состоянию молекулы-иона. Расчет E_r для молекулы проводится в три этапа. Методом LDA рассчитываются координаты атомов нейтральной молекулы и полная энергия $E_0(\{R_0\})$. Затем при тех же координатах атомов, связанных с электродами, находятся координаты атомов в состоянии молекулярного иона $\{R_+\}$ (в данном случае — положительного). После этого вычисляется $E_0(\{R_+\})$ и энергия реорганизации

$$E_r = E_0(\{R_+\}) - E_0(\{R_0\}). \quad (42)$$

Хотя полная энергия молекулы в методе LDA рассчитывается с большой ошибкой, разность полных энергий дает значение E_r с хорошей точностью, что, например, подтверждается аналогичным расчетом потенциала ионизации как разности полных энергий положительного молекулярного иона и нейтральной молекулы. Для тех молекул, для которых существуют экспериментальные данные, отклонение расчетных величин от экспериментальных составляет несколько процентов.

Итак, колебательное возбуждение всей молекулы при резонансном токе и каждой ее моды описывается точными формулами (34)–(38), в которые входит легко определяемый параметр — энергия реорганизации при переходе от молекулы к молекулярному иону. Во многих работах, в которых рассматривается возбуждение током молекулярных колебаний, используется представление о константе

электрон-колебательного взаимодействия (см. обзоры [11–13]), которую не ясно, как определить, и с помощью которой трудно получить точное решение задачи о возбуждении молекулы. Заметим, что в работе [37] получено точное выражение, зависящее от константы электрон-колебательного взаимодействия, для вероятности колебательного возбуждения одномодовой модельной системы при резонансном токе, но его можно получить сразу, используя представление о сдвиге положения равновесия колебательной моды в промежуточном ионном состоянии резонансного центра.

5. СТАЦИОНАРНАЯ ТЕМПЕРАТУРА МОЛЕКУЛЫ

Оценим стационарную температуру молекулы T_{mol} , через которую течет резонансный ток. Для примера рассмотрим молекулу 4-phenyldithiol. Расчет для этой молекулы дает $E_r \approx 0.1$ эВ, причем большая часть энергии приходится на высокочастотные колебания. Тогда на каждую из нескольких десятков мод приходится $E_r^\mu \sim 10^{-3}$ эВ, и вероятность возбуждения моды на один прошедший электрон (дырку), согласно (37), $W_\mu \sim 10^{-2}$. Характерные резонансные токи через достаточно длинные молекулы ($\sim 2-3$ нм) составляют $10^{-8}-10^{-7}$ А, что соответствует $10^{11}-10^{12}$ электронов (дырок) в секунду, т. е. характерное время между двумя возбуждениями моды равно $10^{-9}-10^{-10}$ с, что на несколько порядков больше времени колебательной внутримолекулярной релаксации. Таким образом, можно считать, что ток закачивает энергию в равновесную молекулу, и мощность закачки составляет $10^{10}-10^{11}$ эВ/с. Стационарная колебательная температура молекулы T_{mol} определяется соотношением между закачиваемой энергией и утечкой колебательной энергии молекулы через концевые связи в электроды.

Выравнивание T_{mol} и температуры электродов T_{el} происходит благодаря связи колебательной системы молекулы с фононной и электронной системами металлических электродов. Рассмотрим первый механизм. Взаимодействие между колебательными системами молекулы и электрода

$$U_{\nu-\nu} = \frac{K}{2} (X_1 - X_2)^2, \quad (43)$$

где X_1 и X_2 — отклонения координат атомов молекулы и металла в связи молекула–металл от их положений равновесия, а K — жесткость связи. Можно выразить X_1 и X_2 через нормальные колебательные координаты соответствующих систем:

$$\begin{aligned} X_1 &= \sum_{s=1}^{N_{mol}} C_{mol,s} (Q_s + Q_s^\dagger), \\ X_2 &= \sum_{i=1}^N C_{met,i} (q_i + q_i^\dagger). \end{aligned} \quad (44)$$

Здесь Q_s, Q_s^\dagger и q_i, q_i^\dagger — операторы уничтожения и рождения колебательных квантов в соответствующих модах молекулы и металла, а

$$\begin{aligned} C_{mol,s} &= (M_{mol}^s \omega_s N_{mol})^{-1/2}, \\ C_{met,i} &= (M_{met}^i \omega_i N)^{-1/2}, \end{aligned}$$

где N_{mol} и N — число мод в молекуле и металле, M_{mol}^s, M_{met}^i — массы в соответствующих модах. Если подставить (44) в (43), можно выделить оператор переноса кванта колебаний из молекулы в металл и обратно:

$$U_{trans} = K \sum_{s,i} C_{mol,s} C_{met,i} (Q_s^\dagger q_i + Q_s q_i^\dagger). \quad (45)$$

Переходы могут происходить лишь между молекулярными и металлическими модами с одной энергией, т. е. между низкочастотными молекулярными колебаниями и фононами металла. Средняя заселенность низкочастотных молекулярных мод $\bar{n}_s = k_B T_{mol} / \omega_s$, фононных мод в электродах — $\bar{n}_i = k_B T_{el} / \omega_i$, а жесткость связи $K = M \omega_b^2$, где ω_b — частота колебания связи и

$$M = \frac{m_{at-mol} m_{at-met}}{m_{at-mol} + m_{at-met}}$$

— приведенная масса связанных атома молекулы и атома металла. При золотых электродах $m_{at-met} \gg \gg m_{at-mol}$, и поэтому $M \approx m_{at-mol}$. Если ввести среднюю частоту $\bar{\omega}$ низкочастотных молекулярных мод, участвующих в энергообмене, то поток энергии из молекулы в оба электрода

$$\begin{aligned} Q^\nu &= \bar{\omega} \sum_s \sum_i (W_{s \rightarrow i} - W_{i \rightarrow s}) = \\ &= \pi C \frac{(m_{at-mol})^2}{\bar{M}_{mol}^s \bar{M}_{met}^i} \frac{\omega_b^2}{\bar{\omega}} k_B (T_{mol} - T_{el}). \end{aligned} \quad (46)$$

Здесь $W_{s \rightarrow i}$ и $W_{i \rightarrow s}$ — вероятности передачи колебательного кванта из молекулы в металл и наоборот, а коэффициент $C < 1$ характеризует долю «рабочих» колебаний молекулы и металла. Кроме того, $m_{at-mol} < \bar{M}_{mol}^s, \bar{M}_{met}^i$, в то время как частота локального колебания связи много больше частоты фононов, $\omega_b / \bar{\omega} \gg 1$. Поэтому выражение (46) можно записать иначе:

$$Q^\nu = A \omega_b k_B (T_{mol} - T_{el}), \quad (46a)$$

где коэффициент $A \leq 1$. Выражение (46а) по форме является соотношением Ньютона для контактного потока тепла.

Передача энергии из колебательной системы молекулы в электронную систему электродов осуществляется по механизму неупругого рассеяния электрона на молекуле с поглощением или рождением колебательного молекулярного кванта. В результате расчета для потока энергии из низкочастотных молекулярных мод в электроны получаем выражение

$$Q_{if}^e = B^e k_B (T_{mol} - T_{el}), \quad (47)$$

а для потока энергии из высокочастотных мод —

$$Q_{hf}^e = B^e \bar{\omega}_{hf} \left[\exp\left(-\frac{\bar{\omega}_{hf}}{k_B T_{mol}}\right) - \exp\left(-\frac{\bar{\omega}_{hf}}{k_B T_{el}}\right) \right]. \quad (47a)$$

В формулах (47), (47а) $B^e \leq 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\bar{\omega}_{hf}$ — некоторая средняя частота высокочастотных молекулярных мод. Нетрудно увидеть, что скорость обмена энергией между молекулой и электродами по колебательно-фононному механизму (выражение (46а)) на несколько порядков больше, чем по колебательно-электронному механизму (выражения (47) и (47а)), поэтому последний механизм мы учитывать не будем.

Стационарная температура молекулы при прохождении через нее резонансного тока определяется равенством входящего в молекулу (формула (38)) и выходящего из нее (см. формулу (46а)) энергетических потоков:

$$T_{mol} - T_{el} = \frac{2E_r^{(1)}}{A\hbar\omega_b} \frac{\hbar}{k_B e} I, \quad (48)$$

где мы перешли к обычным единицам. Здесь $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ К}$ — заряд электрона, а I задается в амперах. Величина $2E_r^{(1)}/A\hbar\omega_b \approx 1$, тогда для большинства молекул, где соотношение (48) справедливо, получаем

$$T_{mol} - T_{el} \sim 10^8 I [\text{А}]. \quad (48a)$$

Таким образом, при токах порядка наноампера температура молекулы практически совпадает с температурой электродов, которая считается не зависящей от величины тока в силу хорошего теплоотвода. Но при токах порядка микроампера температура T_{mol} может увеличиться на несколько сот градусов, что приведет к быстрому разрыву связи молекула–электрод. Такое явление наблюдалось в

работе [36], когда при увеличении тока до 10^{-6} А происходило внезапное исчезновение тока. В работе [38] была измерена эффективная температура некоторых высокочастотных колебаний в лентюр-бюджетовском слое молекул дибензолтиола, через которые проходил туннельный ток. Можно показать, что средняя энергия, выделяющаяся в молекуле при прохождении туннельного тока, описывается тем же выражением (38), что и при резонансном токе, однако энергия реорганизации при этом — это некоторая средняя E_r для всех состояний молекулярного иона. В работе [38] наблюдалось увеличение температуры приблизительно на 20 К, что, согласно (45а), соответствует току через одну молекулу 10–100 нА.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В нашей работе сформулирован правильный непротиворечивый подход к рассмотрению резонансного тока через молекулы, где промежуточное резонансное состояние — это состояние молекулярного иона. Колебательные переходы в молекуле при протекании резонансного тока определяются сдвигом положения равновесия в колебательных модах при переходе от нейтральной молекулы (начальное и конечное состояния) к промежуточному состоянию молекулярного иона (для большинства молекул — положительного иона). Получены точные выражения для вероятности колебательного возбуждения через легко вычисляемую энергию реорганизации. В случае глубокого резонанса средняя энергия, выделяющаяся в молекуле на один прошедший электрон (или дырку), равна удвоенной энергии реорганизации. Показано, что благодаря участию молекулярных колебаний область напряжений вблизи порогового значения, при котором происходит полное вхождение уровня в резонанс, может быть намного больше ширины уровня. Рассмотрен наиболее эффективный канал теплообмена между молекулой и электродами и найдено выражение для стационарной температуры молекулы в зависимости от величины резонансного тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00205).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Nitzan and M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
2. N. J. Tao, *Nature Nanotechnology* **1**, 173 (2006).

3. S. Karthäuser, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 013001 (2011).
4. Z. L. Gasina, G. M. Morales, A. Sanchez, and L. Yu, Chem. Phys. Lett. **417**, 401 (2006).
5. I. I. Oleynik, M. A. Kozhushner, V. S. Posvyanskii, and L. Yu, Phys. Rev. Lett. **96**, 096803 (2006).
6. T. Albrecht, K. Moth-Poulsen, J. B. Christensen et al., J. Amer. Chem. Soc. **128**, 6574 (2006).
7. F. Chen, J. Hihath, Z. Huang, X. Li, and N. J. Tao, Ann. Rev. Phys. Chem. **58**, 535 (2007).
8. P. K. Hansma, *Tunneling Spectroscopy: Capabilities, Applications and New Techniques*, Plenum, New York (1982).
9. F. Dalidchik, M. Grishin, N. Kolchenko, and S. Kovalenskii, Surf. Sci. **387**, 50 (1997).
10. Ф. И. Далидчик, М. В. Гришин, С. А. Ковалевский и др., Письма в ЖЭТФ **66**, 37 (1998).
11. M. Galperin, M. A. Ratner, and A. Nitzan, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 103201 (2007).
12. П. И. Арсеев, Н. С. Маслова, УФН **180**, 1197 (2010).
13. Y. Dubi and M. Di Ventra, Rev. Mod. Phys. **83**, 131 (2011).
14. L. Adamska, M. A. Kozhushner, and I. I. Oleynik, Phys. Rev. B **80**, 108947 (2010).
15. S. Datta, *Quantum Transport: From Atom to Transistor*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (2005).
16. M. A. Kozhushner, V. S. Posvyanskii, and I. I. Oleynik, Chem. Phys. **319**, 368 (2005).
17. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, *Методы квантовой теории поля в статистической физике*, Физматлит, Москва (1962).
18. O. V. Gritsenko, B. Braïda, and E. J. Baerends, J. Chem. Phys. **119**, 1937 (2003).
19. Yu. Dahnovsky, V. G. Zakrzewski, A. Kletsov, and J. V. Ortiz, J. Chem. Phys. **123**, 184711 (2005).
20. M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta et al., Phys. Rev. B **53**, 7626 (1996).
21. G.-C. Liang and A. W. Ghosh, Phys. Rev. Lett. **95**, 078403 (2005).
22. C. Toher and S. Sanvito, Phys. Rev. B **99**, 056801 (2007).
23. J. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, Phys. Rev. B **68**, 121101 (2003).
24. D. Natelson, L. H. Yu, J. W. Ciszek et al., Chem. Phys. **324**, 267 (2006).
25. J. P. Bergfield and C. A. Stafford, Phys. Rev. B **79**, 245125 (2009).
26. D. I. Bolgov, M. A. Kozhushner, R. R. Muriyosov, and V. S. Posvyanskii, J. Chem. Phys. **119**, 3871 (2003).
27. M. Galperin and A. Nitzan, Ann. New York Acad. Sci. **1006**, 48 (2003).
28. M. Galperin, A. Nitzan, and M. A. Ratner, Phys. Rev. B **73**, 045314 (2006).
29. С. И. Пекар, ЖЭТФ **20**, 50 (1950).
30. Huang Kun and A. Rys, Proc. Roy. Soc. A **204**, 406 (1950).
31. R. Kubo and I. Toyozawa, Progr. Theor. Phys. **13**, 160 (1955).
32. A. M. Kuznetsov, *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*, Gordon and Breach, New York (1995).
33. Ю. Е. Перлин, УФН **80**, 553 (1963).
34. R. Marcus, J. Phys. Chem. **24**, 966, 979 (1956).
35. M. A. Kozhushner, in *Physico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces* **34**, Ch. 2, Elsevier (2007).
36. I. Diez-Perz, J. Hihath, Y. Lee et al., Nature Chemistry **1**, 635 (2009).
37. Ф. И. Далидчик, ЖЭТФ **87**, 1384 (1984).
38. Z. Ioffe, T. Shamai, A. Ophir et al., Nature Nanotechnology **3**, 727 (2008).