

Трансмиссия электронов через линейную молекулу: роль делокализованных и локализованных электронных состояний в формировании тока

Э.Г. Петров

*Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова НАН Украины
ул. Метрологическая, 14-б, г. Киев, 03143, Украина
E-mail: epetrov@bitp.kiev.ua*

Статья поступила в редакцию 1 сентября 2004 г., после переработки 13 сентября 2004 г.

Получены точные формулы для электронного тока при квазиупругой и упругой трансмиссии электрона через молекулу. Детально проанализирован механизм упругой трансмиссии. Показано, что при сильной делокализации электрона происходит «металлизация» молекулы, поэтому все ее энергетические уровни испытывают одно и то же смещение под действием приложенной к электродам разности потенциалов. Этим объясняется появление резонансных пиков в проводимости молекулы. При сильной локализации электрона в молекуле появление пиков проводимости связано с резонансным перескоком электрона между уровнями Ферми электродов и локализованными уровнями молекулы, с которыми связано и возникновение отрицательной проводимости молекулы.

Одержано точні формули для електронного струму при квазіпружній і пружній трансмісії електрона через молекулу. Детально проаналізовано механізм пружної трансмісії. Показано, що при сильній делокалізації електрона відбувається «металізація» молекули і тому усі її енергетичні рівні відчують один і той же зсув під дією прикладеної до електродів різниці потенціалів. Цим пояснюється поява резонансних піків у провідності молекули. При сильній локалізації електрона в молекулі появу піків провідності пов'язано з резонансним перескоком електрона між рівнями Фермі електродів та локалізованими рівнями молекули, з якими пов'язано і виникнення негативної провідності молекули.

PACS: 05.20.Dd, **05.60.+w**

1. Введение

Возможность измерения тока через отдельную молекулу, контактирующую с микроэлектродами [1–6], позволила молекулярной электронике выйти на принципиально новый уровень своего развития, где различного рода физические модели электрон-транспортных процессов теперь могут быть проверены прямым измерением проводимости молекул и молекулярных цепей. Таким образом, высказанная в 70–80-е годы [7–9] идея создания молекулярных компьютеров с громадным объемом памяти становится не столь фантастичной, как думалось вначале. Современные проблемы молекулярной электроники связаны с выяснением физических основ функционирования базовых элементов молекулярных устройств, таких как молекулярные про-

вода, выпрямители, фильтры, транзисторы и др. Здесь основной прогресс достигнут в понимании механизма упругого туннелирования электронов через отдельные молекулы и молекулярные слои (см., например, обзоры [3, 10–12]). Была выяснена важная роль контактов между молекулой и электродами как в формировании единого многоядерного комплекса, так и в рассмотрении электродов как макроскопической системы, обладающей непрерывным (квазинепрерывным) энергетическим спектром [13–20]. Последнее обстоятельство приводит к появлению мнимой добавки в энергетическом спектре молекулы [10, 21, 22], вызывая, таким образом, уширение пика упругого резонансного туннелирования электронов через молекулу. При больших токах важную роль начинает играть кулоновское взаимодействие между переносимыми через молекулу электронами

[1,23–27]. Это взаимодействие существенно и при неупругом механизме формирования тока через молекулярный провод [28–31].

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в описании электрон-транспортных процессов через отдельные молекулы и молекулярные провода, все еще остается невыясненным ряд существенных факторов. Это касается прежде всего роли делокализованных и локализованных электронных состояний молекулы в трансмиссии электрона через молекулу и, таким образом, в формировании межэлектродного тока. Современные мощные квантово-механические методы расчета позволяют находить энергетический спектр молекулы и распределение электронной плотности в молекуле [5,32–35]. Но спектр, как правило, имеет довольно сложный вид и далеко не всегда ясно, к локализованной или делокализованной молекулярной орбитали (МО) следует отнести данное значение энергии молекулы. К тому же как спектр, так и электронная плотность меняют свое положение и форму в зависимости от величины и направления приложенного к электродам разности потенциалов V .

Целью настоящей работы является получение строгого выражения для квазиупругого тока, формируемого молекулой, вставленной между электродами, а затем на основе этого выражения определение точной формулы для упругого тока. Вольт-амперные (I – V) характеристики приводятся для молекул, у которых вклад в формирование упругого тока дают либо чисто делокализованные, либо локализованные МО. Примером могут служить органические молекулы, содержащие как насыщенные (ковалентные) σ -связи, так и тройные/двойные связи, образованные σ - и π -электронами (см. примеры в [3,5,6,36]). В настоящей работе основное внимание уделяется получению и анализу аналитических выражений для тока I и проводимости $g = \partial I / \partial V$ как функций приложенного напряжения V .

2. Модель и базовые уравнения

Характерное время колебательной релаксации τ_{rel} в молекулярных системах составляет величину порядка 10^{-11} – 10^{-13} с [37,38]. Так как колебательная релаксация является наиболее быстрой из возможных релаксаций в молекулах, то квазиупругий и упругий перенос электронов через молекулу становится возможным, если характерное время этого переноса τ_{tr} будет много меньше τ_{rel} . Грубо величину τ_{tr} можно оценить из соотношения $I = |e| / \tau_{\text{tr}}$, где $|e| \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл — величина заряда электрона, выраженная в кулонах. Соотношение показывает, что электрон-транспортный процесс может быть уп-

ругим, если через молекулу проходит ток I порядка 1 нА и выше. Эксперимент показывает (см., например, работы [5,6,16,39–44]), что такие токи достижимы для коротких молекул. При выполнении условия

$$\tau_{\text{tr}} \ll \tau_{\text{rel}} \quad (1)$$

помимо упругого возможен и квазиупругий процесс, когда в процессе электронной трансмиссии состояние молекулы меняется. В этом случае в процессе трансмиссии молекула отдает/забирает (при ненулевой температуре) или только забирает (при низкой температуре) часть энергии переносимого электрона. Как и в случае упругой трансмиссии релаксационные процессы в молекуле не успевают пройти за время переноса электрона от одного электрода к другому.

2.1. Квазиупругий ток через молекулу

В настоящей работе рассматривается детально только упругая трансмиссия электрона. Более сложный процесс квазиупругой трансмиссии будет проанализирован отдельно. Учитывая, однако, что оба процесса отражают сугубо динамический характер электронного транспорта (когда во время трансмиссии релаксация в молекуле не играет заметной роли), получим базовые выражения для тока в рамках одного и того же подхода. При этом выражение для упругого тока следует из более общего выражения для квазиупругого тока. Гамильтониан рассматриваемой системы «электрод L — молекула — электрод R » (LMR система) представим в виде

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (2)$$

где взаимодействие H_{int} приводит к переходам между состояниями $|a\rangle$ основного гамильтониана H_0 . В отсутствие релаксации и внешнего переменного поля переход под воздействием H_{int} происходит только тогда, когда в отсутствие этого взаимодействия энергия начального состояния E_a совпадает с энергией конечного состояния E_b . Заметим, что эти энергии являются собственными для гамильтониана H_0 , но не для полного гамильтониана H . Квантовая механика показывает [45], что независимо от типа динамической системы вероятность P_{ba} перехода из состояния $|a\rangle$ в состояние $|b\rangle$ в единицу времени определяется выражением

$$P_{ba} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{ba}|^2 \delta(E_a - E_b), \quad (3)$$

где матричный элемент $T_{ba} = \langle b | \hat{T} | a \rangle$ вычисляется с помощью оператора перехода на энергетической поверхности

$$\hat{T} = H_{\text{int}} + H_{\text{int}} \hat{G}(E_a) H_{\text{int}}. \quad (4)$$

Здесь мы ввели функцию Грина

$$\hat{G}(E) = \frac{1}{E - H + i0^+}, \quad (5)$$

в которой H — гамильтониан всей системы. Выражение (3) относится к каналу перехода между конкретными состояниями a и b динамической системы. Если имеются наборы $A = \{a\}$ и $B = \{b\}$ таких состояний, то полная вероятность P_{AB} представляет собой сумму переходов по всем возможным каналам. Такая ситуация справедлива для замкнутой динамической системы. Если, однако, динамическая система является открытой, т.е. находится в тепловом контакте с окружением (а именно такая ситуация нас интересует), то вклад каждого канала в общий транспортный процесс становится зависимым от статистической вероятности $W_{a(b)}$, что данный канал открыт. Таким образом, полная вероятность перехода с участием всех возможных каналов будет

$$P_{AB} = \sum_{ab} W_{a(b)} P_{ab}. \quad (6)$$

Это — точная формула, полученная вне рамок теории возмущений. Использовалось единственное условие, что релаксационные (диссипативные) процессы в системе не успевают пройти за время изоэнергетического перехода в самой системе. Борновское приближение получается, если в функции Грина (5) заменить полный гамильтониан H на H_0 .

В рассматриваемой нами задаче динамической системой является LMR (электроды + молекула). Проанализируем переход электрона из левого электрода на правый. В этом случае исходное состояние $|a\rangle$ характеризуется тем, что в нем транспортируемый электрон находится на электроде L в зоне проводимости с определенным волновым вектором \mathbf{k} , а молекула — в квантовом состоянии M (задаваемом в общем случае электронными, колебательными и спиновыми состояниями молекулы), так что при $H_{\text{int}} = 0$ имеем $|a\rangle = |L\mathbf{k}, M\rangle = |L\mathbf{k}\rangle|M\rangle$, $E_a = E_{L\mathbf{k}} + E_M$. Аналогично, конечное состояние системы и ее энергия определяются как $|b\rangle = |R\mathbf{q}, M'\rangle = |R\mathbf{q}\rangle|M'\rangle$, $E_b = E_{R\mathbf{q}} + E_{M'}$, где \mathbf{q} — волновой вектор электрона в зоне проводимости правого электрода, а символ M' означает состояние молекулы, образовавшееся после прохождения через нее электрона. Следовательно, $E_a - E_b = (E_{L\mathbf{k}} + E_M) - (E_{R\mathbf{q}} + E_{M'})$. Заметим, что при чисто упругой трансмиссии электрона внутреннее состояние молекулы не меняется и потому $M = M'$. Соответственно, $E_a - E_b = E_{L\mathbf{k}} - E_{R\mathbf{q}}$.

Ниже при получении конкретных формул будем для определенности полагать, что левый электрод поддерживается при нулевом напряжении, тогда как на правый электрод действует постоянное электрическое поле, в результате чего разность потенциалов между электродами составляет величину V . При таком выборе направления электрического поля функции распределения Ферми $f_s(E) = [\exp(E - E_F)/k_B T]^{-1}$ (k_B и T — постоянная Больцмана и температура) для левого ($s = L$) и правого ($s = R$) электродов будут $f_L(E_{L\mathbf{k}})$ и $f_R(E_{R\mathbf{q}} - eV)$. Принято во внимание, что заряд электрона e отрицателен. Вероятность $W_{a(b)}$ реализации состояния a при изоэнергетическом переходе $a \rightarrow b$ предполагает отсутствие электрона с волновым вектором \mathbf{q} на правом электроде. Соответствующая статистическая вероятность перехода электрона слева направо будет $W_{a(b)} = f_L(E_{L\mathbf{k}})(1 - f_R(E_{R\mathbf{q}} - eV)) W(E_M)$, где последний фактор представляет собой статистический вес состояния $|M\rangle$ молекулы до прихода транспортируемого электрона. Ток электронов слева направо определится суммированием по всем одноэлектронным каналам (т.е. по всем \mathbf{k}, M и \mathbf{q}, M'). С учетом того, что $I_{L \rightarrow R} = -2eP_{LR}$ (появление множителя 2 отражает дополнительное суммирование по проекции спина электрона), получаем

$$I_{L \rightarrow R} = -\frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \sum_{MM'} [f_L(E_{L\mathbf{k}})(1 - f_R(E_{R\mathbf{q}} - eV))] \times \\ \times W(E_M) |T_{R\mathbf{q}M'} L\mathbf{k}M|^2 \delta(E_{L\mathbf{k}} + E_M - E_{R\mathbf{q}} - E_{M'}). \quad (7)$$

Аналогично находится ток $I_{R \rightarrow L}$, связанный с движением электронов от правого электрода к левому. Наблюдаемый межэлектродный ток I есть разность токов $I_{L \rightarrow R}$ и $I_{R \rightarrow L}$.

Введем матрицу (оператор) спектральной плотности s -го электрода с помощью набора величин

$$[\Gamma_M^{(s)}(E)]_{\mu\mu'} = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} \langle \mu | H_{\text{int}} | s\mathbf{k}, M \rangle \langle s\mathbf{k}, M | H_{\text{int}} | \mu' \rangle \times \\ \times \delta(E - E_{s\mathbf{k}}), \quad (8)$$

где $\langle \mu | H_{\text{int}} | s\mathbf{k}, M \rangle$ представляет собой матричный элемент перехода из состояния $|s\mathbf{k}, M\rangle$, характеризующего систему LMR в отсутствие взаимодействия электродов с молекулой (т.е. собственного для гамильтониана H_0) и произвольного состояния системы $|\mu\rangle$. Замечая, что

$$\delta(E_1 - E_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \delta(E - E_1) \delta(E - E_2),$$

получаем следующее базовое выражение для квазиупругого межэлектродного тока

$$I = -\frac{2\pi e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \sum_{MM'} \{W(E_M) f_L(E - E_M) \times [1 - f_R(E - E_{M'} - eV)] - W(E_{M'}) \times [1 - f_L(E - E_M)] f_R(E - E_{M'} - eV)\} T_{M'M}(E, V), \quad (9)$$

где мы ввели парциальную трансмиссионную функцию системы LMR:

$$T_{M'M}(E, V) = \text{Tr} (\hat{\Gamma}_M^{(R)}(E - E_{M'}) \hat{G}(E) \times \hat{\Gamma}_M^{(L)}(E - E_M) \hat{G}^+(E)). \quad (10)$$

Если измерения молекулярных токов проводятся при комнатных температурах и ниже, то при расчетах функция Ферми $f_s(E)$ может быть заменена на ступенчатую функцию $\Theta(E_F - E)$ [1], и тогда пределы интегрирования в (9) становятся конечными: $E_F + E_{M'} \leq E \leq E_F + E_M + eV$ (если $E_M + eV \geq E_{M'}$) и $E_F + E_M + eV \leq E \leq E_F + E_{M'}$ (если $E_M + eV \leq E_{M'}$).

2.2. Упругий ток через молекулу

Упругая трансмиссия — частный случай квазиупругой. Форма тока при этом следует из точных выражений (9) и (10). При условии $M' = M$ это дает:

$$I = \sum_M W(E_M) I_M. \quad (11)$$

Парциальный ток через молекулу

$$I_M = \frac{2e}{h} \int_{E_F}^{E_F + eV} dE \times \text{Tr} (\hat{\Gamma}_M^{(R)}(E - E_M) \hat{G}(E) \hat{\Gamma}_M^{(L)}(E - E_M) \hat{G}^+(E)), \quad (12)$$

отражает вклад M -го состояния молекулы в общий межэлектродный ток. При низкой температуре за формирование тока ответственно только основное состояние молекулы $M = M_0$, энергию которого $E_M = E_0$ положим равной нулю. Кроме того, введем обозначение $\hat{\Gamma}_M^{(R)} \equiv \hat{\Gamma}_{M_0}^{(R)}$. В итоге формула для упругого межэлектродного тока приобретает вид

$$I = \frac{2e}{h} \int_{E_F}^{E_F + eV} dE T(E, V), \quad T(E, V) = \text{Tr} (\hat{\Gamma}^{(R)}(E) \hat{G}(E) \hat{\Gamma}^{(L)} \hat{G}^+(E)). \quad (13)$$

Выражение (13) по форме совпадает с тем, которое используется различными авторами при вычислении $I-V$ и $g-V$ характеристик молекул (см., например, обзоры [3,10,12]). Имеется, однако, и различие. В формуле (13) трансмиссионная функция (10) содержит функцию Грина $\hat{G}(E)$ всей LMR системы (см. формулу (5)). Поэтому выражение (13) является математически точным (как и предшествующее ему выражение для квазиупругого тока). В применяемых до сих пор расчетах использовался развитый Ландэ и Буттекером [46,47] подход, который был специально модифицирован для описания тока через молекулу (см., например, работы [48,49]). При этом трансмиссионная функция определялась не через функцию Грина всей LMR системы как это требует строгая теория, а через функцию Грина либо молекулы, либо комплекса молекулы с частью поверхностных электродных атомов. Различие с точной формулой будет несущественным при слабой связи молекулы с электродами. Но при сильной связи это различие может заметно сказаться на $I-V$ и $g-V$ характеристиках упругого тока.

3. Низкотемпературный упругий ток через молекулу

Ниже рассматривается формирование низкотемпературного межэлектродного тока, связанного с проводимостью молекулы, находящейся до прихода избыточного электрона в своем основном состоянии $M = M_0$ при заданной разности потенциалов V . Следует заметить, что основное состояние может быть не только зарядово нейтральным, но также и ионизованным. Ионизация возможна, например, за счет того, что под действием разности потенциалов один из электронов молекулы еще до установления стационарного тока в системе LMR уже перешел на электрод (или пришел из электрода). В любом случае под избыточным для молекулы электроном будем понимать электрон, переносимый от одного электрода к другому.

Для конкретных расчетов важным является выбор базиса $\{|\mu\rangle\}$, в котором определяются величины (8) и вычисляются матричные элементы $G_{\mu'\mu}(E) \equiv \langle \mu' | \hat{G}(E) | \mu \rangle$ функции Грина. Заметим, что в рамках точного описания трансмиссии этот базис связан с состояниями всей LMR системы. Поэтому если в качестве $\{|\mu\rangle\}$ берется базис, в котором гамильтониан H системы LMR диагонален, то согласно определению (5) получаем

$$G_{\mu'\mu}(E) = \frac{\delta_{\mu\mu'}}{E - \epsilon_{\mu} + i0^+}, \quad (14)$$

где ε_μ есть собственное (в общем случае комплексное) значение полного гамильтониана H , содержащего взаимодействие молекулы с электродами. При учете (14) точная трансмиссионная функция (13) приобретает вид

$$T(E, V) = \sum_{\mu\mu'} \Gamma_{\mu\mu'}^{(R)} \frac{1}{E - \varepsilon_{\mu'} + i0^+} \Gamma_{\mu'\mu}^{(L)} \frac{1}{E - \varepsilon_\mu^* - i0^+}. \quad (15)$$

Зависимость $T(E, V)$ от потенциала V заключена в величинах $\Gamma_{\mu\mu'}^{(R,L)} = [\Gamma_{M_0}^{(R,L)}(E, V)]_{\mu\mu'}$ и $\varepsilon_\mu = \varepsilon_\mu(V)$. Конкретный вид этих величин определяется выбором модели LMR системы.

3.1. Одноэлектронный гамильтониан LMR системы

Рассматривая одноэлектронную трансмиссию, воспользуемся широко применяемой моделью, в которой гамильтониан LMR имеет вид

$$H = H_L + H_R + H_M + H_{LM} + H_{RM}. \quad (16)$$

Здесь первые два члена относятся к гамильтонианам левого и правого электродов. В экспериментах по изучению проводимости молекул обычно используют электроды из золота, у которого в переносе электрона участвует одна широкая зона проводимости. Поэтому полагают:

$$H_s = \sum_{\mathbf{k}} E_{s\mathbf{k}} |\mathbf{s}\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{s}\mathbf{k}|, \quad s = L, R. \quad (17)$$

Величина $E_{s\mathbf{k}}$ представляет собой энергию электрона с волновым вектором \mathbf{k} в зоне проводимости s -го электрода. В энергии $E_{s\mathbf{k}}$ и состоянии $|\mathbf{s}\mathbf{k}\rangle$ спиновый индекс опущен, так как рассматривается одноэлектронный транспорт в отсутствие магнитного поля и магнитных ионов. Третий член в (16) относится к гамильтониану молекулы, имеющей $N - 2$ внутренних ($n = 2, 3, \dots, N - 1$) и два терминальных ($n = 1$ и $n = N$) центра связывания избыточного электрона (такая молекула играет роль молекулярного провода). Когда избыточный (переносимый) электрон локализуется на n -ом центре, он находится в одном из λ_n орбитальных состояний (такowymi могут быть, например, p_x, p_y, p_z -состояния отдельных атомов). При наличии нескольких орбитальных состояний гамильтониан молекулы, записанный в базисе локализованных состояний (расширенная модель Хюккеля), представим как

$$H_M = \sum_{n=1}^N \sum_{\lambda_n} E_{n\lambda_n} |n\lambda_n\rangle \langle n\lambda_n| +$$

$$+ \sum_{n=1}^{N-1} \sum_{\lambda_n \lambda_{n+1}} [V_{n\lambda_n, n+1\lambda_{n+1}} |n\lambda_n\rangle \langle n+1\lambda_{n+1}| + \text{h. c.}], \quad (18)$$

где $E_{n\lambda_n}$ — энергия избыточного электрона на n -м центре молекулы в λ_n -м орбитальном состоянии, $V_{n\lambda_n, n+1\lambda_{n+1}}$ — матричный элемент перехода электрона между ближайшими центрами. Последние два члена в (16) характеризуют связь терминальных центров провода с прилегающими электродами:

$$H_{sM} = \sum_{\mathbf{k}n\lambda_n} [V_{s\mathbf{k}n\lambda_n} (\delta_{sL}\delta_{n1} + \delta_{sR}\delta_{nN}) |\mathbf{s}\mathbf{k}\rangle \langle n\lambda_n| + \text{h. c.}]. \quad (19)$$

Эта связь обусловлена матричными элементами перехода $V_{L\mathbf{k}\lambda_0}$ между состоянием системы $|1\lambda_1\rangle$ (избыточный электрон на левом терминальном центре молекулы) и исходным состоянием системы $|L\mathbf{k}, M_0\rangle$. Аналогичный смысл имеют матричные элементы перехода $V_{R\mathbf{k}\lambda_N}$. Величины $V_{L\mathbf{k}\lambda_1}$, $V_{R\mathbf{k}\lambda_N}$ и $V_{n\lambda_n, n+1\lambda_{n+1}}$ играют ключевую роль в транспорте электронов через молекулу и молекулярный провод. (На рис. 1 показана ситуация, когда только одно орбитальное состояние в каждом из центров участвует в электронном транспорте. В этом простейшем случае символы λ_n не несут дополнительной информации и потому опускаются.) В зависимости от структуры конкретной молекулы указанные матричные элементы могут характеризовать перескок электрона как между соседними атомами (например, вдоль σ - или π -связей), так и дис-

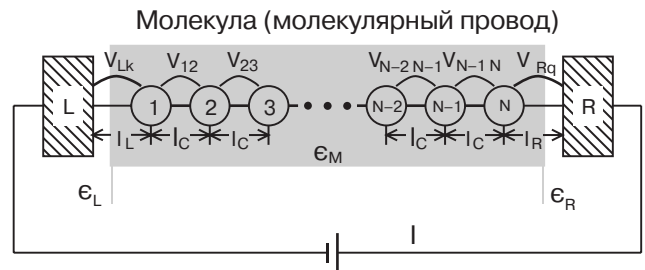


Рис. 1. Линейная молекула (молекулярный провод) с N центрами локализации транспортируемого электрона. Ток формируется квантовыми перескоками электрона как между терминальными центрами молекулы и прилегающими к ним электродами, так и между соседствующими внутренними центрами молекулы. $V_{L\mathbf{k}}$ ($V_{R\mathbf{q}}$) и V_{m+1} ($n = 1, 2, \dots, N - 1$) — матричные элементы перехода; $\delta_L = l_L/\varepsilon_L$, $\delta_R = l_R/\varepsilon_R$, $\delta_C = l_C/\varepsilon_M$, эффективные длины между местами локализации электрона, где l_L и l_R — расстояния от терминальных центров до поверхностей соответствующих электродов, а l_C — расстояние между соседствующими регулярно расположенными центрами; ε_L (ε_R) и ε_M — диэлектрические проницаемости вблизи электрода L (R) и в окрестности молекулы.

танционный суперобменный перескок электрона с участием виртуальных состояний промежуточных (мостиковых) атомов [50].

Современные квантово-механические методы позволяют в некоторых случаях (но далеко не всегда) получать удовлетворительное качественное согласие теории с экспериментом при рассмотрении $I-V$ и $g-V$ характеристик молекулы (см., например, работу [40]), но и для получения совпадения с экспериментом авторам приходится пользоваться подгоночными параметрами (в частности, вводить скейлинг для щели между верхней заполненной МО (НОМО) и нижней пустой МО (LUMO)). Одна из главных причин несовпадения расчетов с экспериментом заключается в том, что при нахождении одноэлектронных волновых функций точное кулоновское взаимодействие отдельного электрона с ядрами и другими электронами заменяется усредненным самосогласованным полем и потому переход к реальной ситуации достигается с помощью Aufbau принципа (см. обсуждение в [51]). Это приводит, в частности, к завышенной оценке LUMO–НОМО щели по сравнению с экспериментом [35,52,53]. Другая причина — использование ограниченного базиса для расчета состояний с избыточным электроном (в расчетах положение LUMO уровней ищется обычно для молекулы, не содержащей избыточного электрона или же для молекулы с избыточным электроном, но с использованием того же базиса, что и при нахождении НОМО уровней). Еще одно важное обстоятельство: довольно трудно найти обоснованный физический критерий, какое количество поверхностных атомов металла следует включать в расчеты кластера, состоящего из проводящей молекулы и части электрода. Наконец, вычисленное положение уровней Ферми электродов может отличаться от экспериментального на величину порядка 1 эВ и более, что во многих случаях не позволяет установить, электронный или дырочный механизм ответственен за проводимость молекулы. Датта и др. [1,11] предлагают положение уровня Ферми (этой весьма важной величины) считать подгоночным параметром. Все сказанное указывает на то, что разработка физических моделей проводимости молекулы (с использованием минимального числа принципиально важных параметров) остается важнейшей задачей теории и этой проблеме уделяется большое внимание [10,21,24,25,27–31,40] (см. также [50,51,54–57]).

В настоящей работе предлагаются физические модели, позволяющие переходить от общего (точного) выражения (13) для упругого тока к конкретным формулам для тока как в случае делокализованных, так и локализованных МО молекулы. Это

дает возможность глубже понять физику формирования межэлектродного микротока и проанализировать особенности $I-V$ и $g-V$ характеристик молекулы.

3.2. Эффективный гамильтониан LMR системы

Существующие расчеты тока основываются на вычислении трансмиссионной функции типа (13), где вместо функции Грина всей LMR системы выступает функция Грина молекулы (кластера) $\hat{G}(E) = [E - H_M - \hat{\Sigma}^{(L)}(E) - \hat{\Sigma}^{(R)}(E) + i0^+]^{-1}$, а $\hat{g}^{(s)}(E) = i[\hat{\Sigma}^{(s)}(E + i0^+) - \hat{\Sigma}^{(s)}(E - i0^+)]$ [1,10,11,21,49]. Здесь H_M — гамильтониан молекулы без учета взаимодействия с электродами. Влияние электродов на молекулу учтено в перенормировке энергии молекулы (self-energy), $\hat{\Sigma}^{(s)}(E)$. Практическая реализация данного подхода заключается в численной оценке матричных элементов функции Грина (путем решения уравнения Дайсона). Сам ток находится поэтому только численно.

Предлагаемый ниже подход позволяет во многих важных случаях получать аналитические выражения для тока. При этом вместо решения уравнения Дайсона проводится диагонализация гамильтониана H системы LMR. Теоретически, если бы удалось найти собственные энергии ϵ_μ и собственные состояния $|\mu\rangle$ гамильтониана H всей транспортной системы LMR, то в соответствии с точными выражениями (8) и (15) ток мог бы быть вычислен путем суммирования по всем значениям μ . При этом никаких перенормировок в энергию молекулы не пришлось бы вводить. Однако точная диагонализация гамильтониана H практически невыполнимая задача. Поэтому рассмотрим приближенную диагонализацию, основываясь на том, что исследуется формирование одноэлектронного тока через молекулу, контактирующую с двумя макроскопическими объектами (электродами). Обычная ситуация такова, что даже при химической связи терминальных групп молекулы с примыкающими электродами связь этих групп с электродными атомами слабее связи электродных атомов друг с другом. Тем не менее для более точных расчетов можно включить контактирующие электродные атомы в некую «объединенную» молекулу (суперкластер). Здесь следует сделать следующее замечание. Часто в «объединенную» молекулу включают несколько поверхностных слоев. Такое включение в суперкластер дополнительных электродных атомов (помимо химически связывающихся с молекулой) нецелесообразно с физической точки зрения, так как сформированный суперкластер станет содержать терминальные атомы, не отличающиеся от атомов объемного электрода. Следовательно, теряет смысл перенормировка энергий «объеди-

ненной» молекулы, а результаты расчетов тока могут оказаться завышенными на порядки величины. Ниже будем предполагать, что в «объединенную» молекулу могут включаться только те поверхностные атомы, которые химически связываются с молекулой. Оставшиеся электродные атомы отнесем к объемной части электродов. Приведенные в (17) гамильтонианы как раз и относятся к такой невозмущенной части электродов. Мы будем использовать термин «молекула» в широком смысле слова, подразумевая под ним также и «объединенную» молекулу.

Прежде чем переходить к диагонализации гамильтониана (1), определим его составляющие H_0 и H_{int} . В качестве гамильтониана H возьмем одноэлектронный гамильтониан (16). Физический смысл собственных состояний $|\mu\rangle$ связывается с МО, принадлежащими всей LMR системе. Осуществим диагонализацию H в два этапа. Вначале с помощью преобразования

$$|a\rangle = \sum_{n\lambda_n} u_a(n, \lambda_n) |n, \lambda_n\rangle \quad (20)$$

диагонализуем гамильтониан молекулы (18) и найдем его собственные энергии ξ_a и собственные состояния $|a\rangle$ (т.е. МО). При этом коэффициенты $u_a(n, \lambda_n)$ определяют вклад каждого локализованного состояния $|n, \lambda_n\rangle$ в МО молекулы $|a\rangle$. Важно, что статическое влияние электродов на молекулу можно учесть прямо в энергиях $E_{n\lambda_n}$ локализованных состояний молекулы (в простейшем виде — через силы изображения). В $E_{n\lambda_n}$ включается также влияние приложенного к электродам электрического поля. Динамическая же связь электродов с молекулой заключена во взаимодействиях H_{LM} и H_{RM} (см. выражение (19)), и именно она ответственна за переход электрона между электродом и молекулой. Так как гамильтониан молекулы (18) стал диагональным,

$$H_M = \sum_a \xi_a |a\rangle \langle a|, \quad (21)$$

то гамильтониан (2) всей LMR системы можно разбить теперь на части так, что $H_0 = H_L + H_R + H_M$, а $H_{\text{int}} = H_{LM} + H_{RM}$. С учетом (19) и (20) последнее выражение перепишем в виде

$$H_{\text{int}} = \sum_{s=L,R} \sum_a [V_{ask} |a\rangle \langle sk| + V_{ask}^* |sk\rangle \langle a|]. \quad (22)$$

Здесь величины

$$V_{ask} = \sum_{n\lambda_n} u_a^*(n, \lambda_n) [\delta_{sL} \delta_{n0} + \delta_{sR} \delta_{nN+1}] V_{n\lambda_n sk} \quad (23)$$

характеризуют связь a -й МО молекулы с электродами. Соответственно, величины (8) приобретают вид

$$\Gamma_{\mu\mu'}^{(s)}(E) = \sum_{aa'} \Theta_{\mu}(a) \Theta_{\mu'}^*(a') \Gamma_{aa'}^{(s)}(E), \quad (24)$$

где $\Theta_{\mu}(a)$ — коэффициенты, связывающие МО молекулы $|a\rangle$ с МО всей LMR системы $|\mu\rangle$, а

$$\Gamma_{aa'}^{(s)}(E) = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} V_{ask} V_{a'sk}^* \delta(E - E_{sk}) \quad (25)$$

— электродные плотности состояний по отношению к МО молекулы. Последние, в свою очередь, связаны с локальными электродными плотностями

$$\Gamma_{\lambda_n\lambda_n'}^{(s)}(E) = 2\pi \sum_{\mathbf{k}} V_{n\lambda_n sk} V_{n'\lambda_n' sk}^* \delta(E - E_{sk}) \quad (26)$$

соотношением

$$\Gamma_{aa'}^{(s)}(E) = 2\pi \sum_{\lambda_n\lambda_n'} u_a(n, \lambda_n) u_{a'}^*(n, \lambda_n') \Gamma_{\lambda_n\lambda_n'}^{(s)}(E). \quad (27)$$

В формулах (26) и (27) необходимо положить $n = 1$, если $s = L$, и $n = N$, если $s = R$.

Как следует из формул (15) и (24), точное выражение для трансмиссионной функции требует знания коэффициентов преобразования $\Theta_{\mu}(a)$ и энергий ϵ_{μ} . Обе величины находятся диагонализацией гамильтониана H с помощью преобразования

$$|\mu\rangle = \sum_a \Theta_{\mu}(a) |a\rangle + \sum_{s=L,R} \sum_{\mathbf{k}} \Theta_{\mu}(s\mathbf{k}) |s\mathbf{k}\rangle, \quad (28)$$

что приводит к системе уравнений ($s = L, R$)

$$(E_{s\mathbf{k}} - \epsilon_{\mu}) \Theta_{\mu}(s\mathbf{k}) + \sum_a V_{ask} \Theta_{\mu}(a) = 0,$$

$$(\xi_a - \epsilon_{\mu}) \Theta_{\mu}(a) + \sum_{s=L,R} \sum_{\mathbf{k}} V_{ask}^* \Theta_{\mu}(s\mathbf{k}) = 0. \quad (29)$$

Из первого уравнения следует, что

$$\Theta_{\mu}(s\mathbf{k}) = \frac{1}{\epsilon_{\mu} - E_{s\mathbf{k}}} \sum_a V_{ask} \Theta_{\mu}(a). \quad (30)$$

Подставляя полученный результат во второе уравнение системы, получим редуцированную систему уравнений

$$\sum_{a'} [(\xi_a - E) \delta_{aa'} + \Sigma_{aa'}^{(L)}(E) + \Sigma_{aa'}^{(R)}(E)] \Theta_{\mu}(a') = 0, \quad (31)$$

где величины

$$\Sigma_{aa'}^{(s)}(E) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{V_{a\mathbf{k}} V_{a'\mathbf{k}}^*}{E - E_{\mathbf{k}} + i0^+} \quad (32)$$

определяют матрицу перенормировок энергий за счет взаимодействия молекулы с s -м электродом. Заметим, что электродная плотность состояний связана с перенормировкой энергии (self-energy) строгим соотношением $\Gamma_{aa'}^{(s)}(E) = 2 \operatorname{Im} \Sigma_{aa'}^{(s)}(E + i0^+)$.

Так как редуцируемая система (31) является точной, а величины (32) зависят от E , то уравнения (31) можно использовать для нахождения собственных энергий $E = \varepsilon_{\mu}$ системы LMR и коэффициентов $\Theta_{\mu}(a)$. Ввиду макроскопичности электродов сделать это точно не представляется возможным. Однако именно макроскопичность электродов позволяет получить приближенные значения энергий $E = \varepsilon_{\mu}$. Так, например, в нулевом приближении можно пренебречь влиянием молекулы на электроды, оставив однако воздействие электродов на молекулу через величины (32). При этом МО всей LMR системы разобьются на два типа. Первый тип МО идентичен электродным состояниям. Обозначим их через $|\mu(\mathbf{sk})\rangle \approx |\mathbf{sk}\rangle$ ($s = L, R$). Этим МО соответствуют энергии $\varepsilon_{\mu(\mathbf{sk})} \approx E_{\mathbf{sk}}$. Из-за пренебрежения влиянием молекулы на состояния электрода квантовый вес МО молекулы $|a\rangle$ в МО электрода $|\mu(\mathbf{sk})\rangle$ можно считать нулевым и поэтому

$$\Theta_{\mu(\mathbf{sk})}(a) \simeq 0. \quad (33)$$

Второй тип МО совпадает с МО молекулы $\mu = \mu(a)$. Однако эти МО из-за присутствия перенормировок энергии (32) отличаются от исходных состояний молекулы $|a\rangle$, найденных в отсутствие динамического взаимодействия молекулы с электродами.

В выражении (15) для вычисления трансмиссионной функции необходимо провести суммирование по всем состояниям μ системы LMR. Однако при соблюдении условия (33) вклад в трансмиссионную функцию дает суммирование только по МО молекулы (в общем случае — по МО кластера). Это связано с тем, что в соответствии с соотношением (30) величины $\Theta_{\mu(s'\mathbf{k}')}(\mathbf{sk})$ равны нулю. Но уже при небольшом ненулевом значении $\Theta_{\mu(\mathbf{sk})}(a)$ наличие малого знаменателя $\varepsilon_{\mu} - E_{\mathbf{sk}}$ может привести к заметному отличию от нуля коэффициентов $\Theta_{\mu}(\mathbf{sk})$, включив, таким образом, в формирование тока дополнительные МО (модифицированные электродные состояния). Рассмотрение этого тонкого вопроса будет проведено отдельно. Здесь будем предполагать строгое выполнение условия (33), которое соответствует полному отсутствию влияния молекулы (кластера) на состояния электродов.

В приближении (33) роль величин ε_{μ} выполняют собственные энергии эффективного гамильтониана

$$H^{(\text{eff})} = H_M + \hat{\Sigma}^{(L)} + \hat{\Sigma}^{(R)}, \quad (34)$$

где H_M — диагональный одноэлектронный гамильтониан молекулы (21), найденный в отсутствие динамической связи молекулы с электродами. Матрицы перенормировки энергии $\hat{\Sigma}^{(s)}$ определены соотношениями (32). По форме гамильтониан (34) напоминает тот, что фигурирует в функции Грина молекулы (см. начало данного раздела). Однако следует подчеркнуть, что гамильтониан (34) получен нами в базисе собственных состояний молекулы, что позволяет корректно исследовать роль как делокализованных, так и локализованных электронных состояний в формировании тока. Так как $\langle a|H^{(\text{eff})}|a'\rangle = \xi_a \delta_{aa'} + \Sigma_{aa'}^{(L)} + \Sigma_{aa'}^{(R)}$, то собственные энергии $\varepsilon = \varepsilon(a)$ и собственные состояния $|\mu\rangle = |\mu(a)\rangle$ гамильтониана (34) находятся из решения редуцированной системы уравнений (31) при выполнении условия (33). Решение существенно облегчается тем, что величины $\Gamma_{aa'}^{(s)}(E)$ слабо зависят от энергии E (см. работы [1,10,11,21,49]) и поэтому этой зависимостью можно пренебречь.

Выражения (23)–(27) позволяют представить трансмиссионную функцию (15) в виде

$$T(E, V) = \sum_{\lambda_1' \lambda_1} \sum_{\lambda_N' \lambda_N} \Gamma_{\lambda_N' \lambda_N}^{(R)}(E) G_{N\lambda_N' \lambda_1}^{(L)}(E) \times \\ \times \Gamma_{\lambda_1' \lambda_1}^{(L)}(E) (G^+)_{\lambda_1 N \lambda_N}(E), \quad (35)$$

где матричный элемент функции Грина

$$G_{N\lambda_N' \lambda_1}(E) = \sum_{\mu} \frac{U_{\mu}^*(N\lambda_N) U_{\mu}(1\lambda_1)}{E - \varepsilon_{\mu} + i0^+}, \quad (36)$$

взятый на локализованных состояниях молекулы, содержит элементы

$$U_{\mu}(n\lambda_n) = \sum_a \Theta_{\mu}(a) u_a(n\lambda_n), \quad (n = 1, N), \quad (37)$$

устанавливающие связь локализованных состояний молекулы $|n\lambda_n\rangle$ с ее собственными состояниями $|\mu\rangle$. В случае, когда только одно локализованное орбитальное состояние формирует МО $|\mu\rangle$, индекс λ_n в записи состояний опускается. Поэтому

$$|n\lambda_n\rangle \rightarrow |n\rangle, \quad V_{n\lambda_n n \pm 1 \lambda_{n \pm 1}} \rightarrow V_{nn \pm 1}, \\ U_{\mu}(n\lambda_n) \rightarrow U_{\mu}(n), \quad \Gamma_{\lambda_n \lambda_n}^{(s)}(E) \rightarrow \Gamma^{(s)}(E).$$

Следовательно, выражение (35) переписывается как

$$T(E, V) = \Gamma^{(L)}(E) \Gamma^{(R)}(E) \left| \sum_{\mu=1}^N \frac{U_{\mu}(1) U_{\mu}^*(N)}{E - \varepsilon_{\mu} + i0^+} \right|^2. \quad (38)$$

4. Формирование тока строго делокализованными состояниями молекулы

Формирование тока через молекулу тесно связано с распределением электрического потенциала в межэлектродной области, так как это распределение отражает энергетические характеристики молекулы. В последнее время появилось достаточно большое число работ, где профиль электрического потенциала в области молекулы и распределение заряда в молекуле находилось самосогласованным решением уравнения Пуассона и уравнения Шредингера (см., например, обсуждение в [58–60]). Было показано, что для некоторых молекул электрический потенциал не меняется вдоль молекулы, а падение потенциала происходит только вблизи контактов [1,60]. Но для других молекул, а также цепочек атомов падение потенциала близко к линейному [61,62]. Расчеты показали [58], что чем сильнее экранировка зарядов в молекулярном проводе, тем сильнее профиль потенциала приближается к линейному, характерному для потенциала, действующего на пробный заряд в однородной диэлектрической среде. В то же время чем слабее экранировка, тем сильнее молекулярный провод «металлизируется». Так как «металлизация» обусловлена делокализацией электрона по квантовому объекту, то отсюда можно сделать заключение: пренебрегая матричными элементами перескока электрона между центрами его локализации в молекуле, молекулу можно представить как диэлектрическую среду с фиксированными центрами локализации электрона. Соответственно, линейное падение потенциала между указанными центрами будет формировать и распределение электрического потенциала вдоль молекулы или молекулярного провода. Это заключение подтверждается прямым экспериментом с одноячменными и многоячменными углеродными нанотрубками [63]. Для нанотрубок первого типа (где электрон делокализован по всей яме) потенциальный профиль постоянен вдоль всей длины нанотрубки. В то же время в многоячменных нанотрубках наблюдается почти линейное падение потенциала вдоль всей нанотрубки.

Ниже будет показано аналитически, что именно делокализация электрона по молекуле «металлизует» молекулу. При этом, как следствие, линейное распределение потенциала вдоль молекулы трансформируется в постоянное, означающее отсутствие падения потенциала вдоль молекулы. Для получения аналитических результатов рассмотрим формирование тока через линейную молекулу с регулярно расположенными центрами (молекулярный провод), каждый из которых характеризуется только одной свободной МО. В этом случае исходный га-

мильтониан молекулы (18) приобретает простой вид:

$$H_M = \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle \langle n| + V_B \sum_{n=1}^N (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|), \quad (39)$$

где через $V_B \equiv V_{12} = V_{23} = \dots = V_{N-1N}$ обозначены матричные элементы перескока электрона между соседними центрами (см. рис. 1). В отсутствие делокализации ($V_B = 0$) молекула представляет собой совокупность центров локализации, расположенных на равном расстоянии друг от друга, т.е. положение избыточного электрона на центре похоже на положение пробного заряда. Поэтому выражение для энергии избыточного электрона на n -м центре можно записать в виде $E_n = E_B + \Delta E_n$, где E_B — энергия электрона на центре при $V = 0$, а

$$\Delta E_n = eV [\delta_L + (n-1)\delta_c] / \delta \quad (40)$$

— добавка, вызванная разностью потенциалов V . В (40) $\delta = \delta_L + (N-1)\delta_c + \delta_R$ — эффективное межэлектродное расстояние, которое представляет собой сумму эффективных длин (см. рис. 1). (Каждая эффективная длина $\delta_j = l_j / \epsilon_j$ ($j = L, c, R$) определяется делением геометрической длины l_j на соответствующую диэлектрическую проницаемость среды ϵ_j .) Заметим, что благодаря приложенной разности потенциалов V энергетическая щель между ближайшими центрами $eV\delta_c / \delta$ растет линейно с увеличением V , формируя линейное падение потенциала по всей молекуле. Это падение равно $E_N - E_1 = eV(N-1)\delta_c / \delta$. Когда включается взаимодействие V_B , приводящее к перескоку электрона между центрами, электрон стремится делокализоваться по молекуле, формируя при этом коллективизированные состояния молекулы и коллективизированные уровни энергии молекулы. В данном разделе мы рассмотрим случай сильной делокализации электрона, когда выполняется условие

$$|\bar{\xi}_a - \bar{\xi}_{a'}| \gg |t_{aa'}|, |\Sigma_{aa'}^{(s)}|, \quad (41)$$

где $\bar{\xi}_a = \xi_a + \Delta\xi_a + \Sigma_{aa}^{(L)} + \Sigma_{aa}^{(R)}$ — перенормированная энергия электрона, причем

$$\Delta\xi_a = \sum_n |u_a(n)|^2 \Delta E_n \quad (42)$$

— вызванный приложенным напряжением сдвиг энергии делокализованного состояния, а $t_{aa'} = \sum_n u_a^*(n) u_{a'}(n) \Delta E_n$ — матричный элемент перехода между делокализованными состояниями. При выполнении условия (41) «перемешиванием»

делокализованных состояний в нулевом приближении можно пренебречь и положить $\Theta_\mu(a) \approx \delta_{\mu a}$. В результате точные МО $|\mu\rangle$ фактически совпадают с исходными МО $|a\rangle$. Однако энергии меняются, приобретая сдвиг и мнимую добавку, так что $\varepsilon_\mu \approx \delta_{\mu a} \bar{\xi}_a$. Учитывая, что $\text{Im} \Sigma_{aa}^{(s)} = (1/2)\Gamma^{(s)}$, получаем

$$\varepsilon_\mu = \xi_\mu + \eta eV - i\gamma_\mu. \quad (43)$$

Здесь

$$\xi_\mu = E_B - 2|V_B| \cos \frac{\pi\mu}{N+1} \quad (\mu = 1, 2, \dots, N) \quad (44)$$

получаемая в результате диагонализации (при $V = 0$) гамильтониана (39) энергия μ -го делокализованного состояния электрона,

$$\gamma_\mu = [|u_\mu(1)|^2 \Gamma^{(L)} + |u_\mu(N)|^2 \Gamma^{(R)}] / 2 \quad (45)$$

— мнимая добавка к энергии, обусловленная влиянием электродов на молекулу, и

$$\eta = [1 + (\delta_L - \delta_R) / \delta] / 2 \quad (46)$$

— фактор, управляющий сдвигом делокализованных уровней молекулы под действием приложенной разности потенциалов. Появление этого фактора связано с одинаковым линейным сдвигом (42) любого делокализованного уровня энергии ε_μ . Для молекулы с регулярно расположенными центрами этот факт доказывается прямым вычислением величины (42) при использовании выражения (40) и явного вида коэффициентов

$$u_\mu(n) = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{\pi\mu n}{N+1}, \quad (47)$$

характеризующих матрицу перехода между локализованным и делокализованным базисами. Появление одинакового сдвига ηeV для всех делокализованных уровней молекулы означает отсутствие падения потенциала в области расположения молекулы, т.е. происходит «металлизация» молекулы. Более прямо это можно увидеть, если изначально расположить молекулу симметрично относительно электродов ($\delta_L = \delta_R$), а к электродам приложить симметрично потенциалы $-V/2$ и $+V/2$. В этом случае сдвиг делокализованных уровней энергии (42) становится равным нулю и потому уровни молекулы вообще не смещаются с полем (симметрично, но в противоположные стороны смещаются лишь уровни Ферми электродов). Если же один из электродов заземлен, а к другому приложен потенциал V , то идет *одинаковое* смещение всех делокализованных уровней, а также уровня Ферми одного из электродов (в нашем случае правого).

Формулы (43)–(47) полностью определяют трансмиссионную функцию (38). Учитывая (43), можно видеть, что при постоянных $\Gamma^{(s)}$ имеет место важное свойство

$$T(E, V) = T(E - \eta eV). \quad (48)$$

Поэтому вся зависимость тока от разности потенциалов V может быть вынесена в пределы интегрирования. Действительно, вводя переменную

$$x = E - E_F - \eta eV, \quad (49)$$

а также величины $\Delta E_B \equiv E_B - E_F$ и

$$x_\mu = \Delta E_B - 2|V_B| \cos \frac{\pi\mu}{N+1}, \quad (50)$$

получим следующее окончательное выражение для упругого низкотемпературного тока через строго делокализованные состояния молекулы:

$$I = I_0 \int_{-(1-\eta)|e|V}^{\eta|e|V} dx T(x), \quad (51)$$

где зависимость трансмиссионной функции

$$T(x) = \Gamma^{(L)} \Gamma^{(R)} [A^2(x) + B^2(x)] \quad (52)$$

от переменной интегрирования x определяется величинами

$$A(x) = \sum_{\mu=1}^N \frac{u_\mu(1)u_\mu(N)(x - x_\mu)}{(x - x_\mu)^2 + \gamma_\mu^2}, \quad (53)$$

$$B(x) = \sum_{\mu=1}^N \frac{u_\mu(1)u_\mu(N)\gamma_\mu}{(x - x_\mu)^2 + \gamma_\mu^2}.$$

Из выражения (51) следует формула для проводимости молекулы:

$$g = g_0 [\eta T(\eta|e|V) + (1 - \eta) T(-(1 - \eta)|e|V)]. \quad (54)$$

В формулах (51) и (54) ток и проводимость выражены в стандартных единицах тока $I_0 \equiv \equiv 2|e|/h \approx 80$ мкА и проводимости $g_0 = 2e^2/h \approx 7,75 \cdot 10^4$ нА/В [10–12]. При этом все энергетические величины, включая $\Gamma^{(s)}$ и пределы интегрирования, следует брать в электрон-вольтах.

На рис. 2–4 показаны $I-V$ и $g-V$ характеристики молекулы, когда только одно орбитальное состояние от каждого из идентичных центров молекулы участвует в формировании МО. Расчеты сделаны по формулам (51)–(54), которые неудобны для интерпретации результатов. Это связано с тем, что благодаря соотношению (48) искусственно осуществлен сдвиг пределов интегрирования. Ситуация поэтому выглядит так, будто не только правый, но и левый уровни Ферми испытывают смещение. На са-

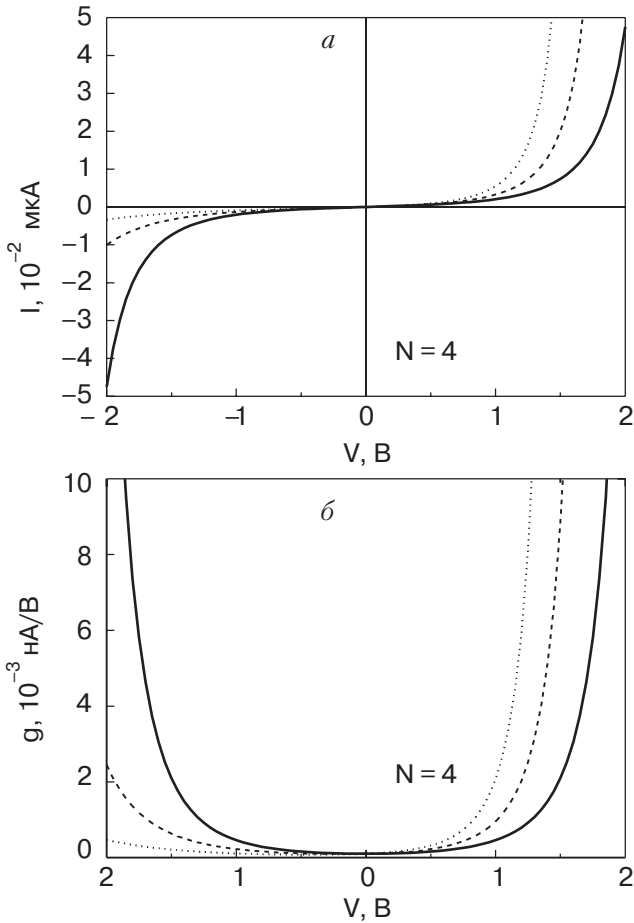


Рис. 2. I - V (а) и g - V (б) характеристики молекулы, вычисленные по формулам (51) и (54) с параметрами $\Delta E_B = 2,8$ эВ, $V_B = 1$ эВ, $\Gamma^{(L)} = 0,2$ эВ, $\Gamma^{(R)} = 0,1$ эВ при η : 0,5 (—); 0,6 (- - -); 0,7 (· · ·).

мом деле по условиям задачи левый электрод поддерживается при нулевом потенциале, а к правому приложен потенциал V .

Поэтому положение уровня Ферми левого электрода не меняется, а положение уровня Ферми правого электрода сдвигается на величину eV . Так как одинаковое смещение (на величину ηeV) испытывают все N уровней молекулы, то этим и объясняется физика формирования тока через делокализованные состояния молекулы. Именно резонансная трансмиссия наступает, если энергия μ -го уровня молекулы (43) (без учета уширения γ_μ) совпадает с энергией E_F для левого и энергией $E_F + eV$ для правого электродов. Такая ситуация выполняется, если

$$x_\mu = -\eta eV \quad (55)$$

для левого и

$$x_\mu = (1 - \eta) eV \quad (56)$$

для правого электродов. При $\mu = 1$ левые части выражений (55) и (56) определяют энергетическую

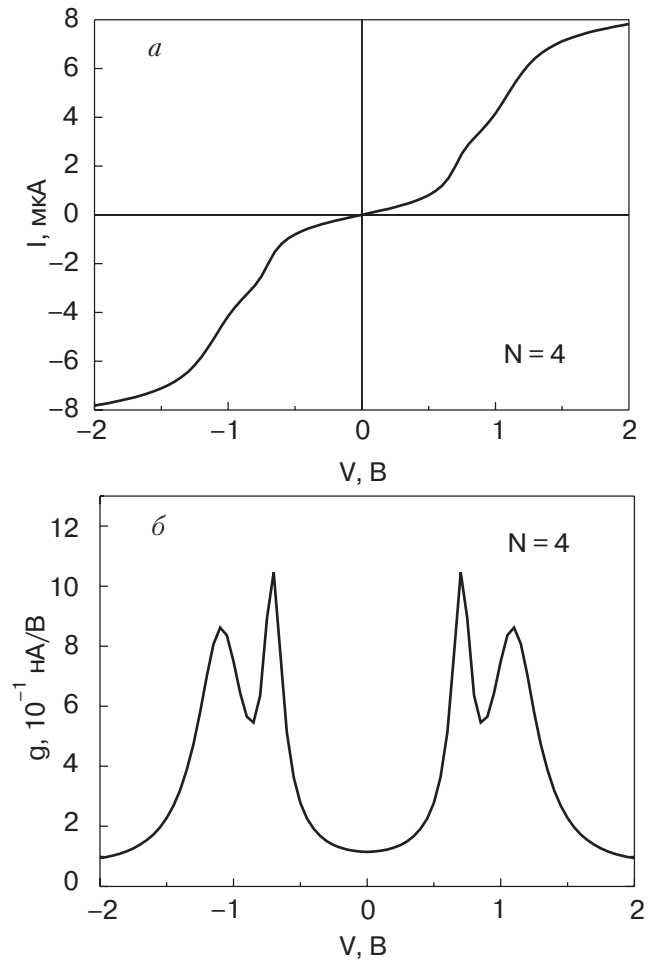


Рис. 3. I - V (а) и g - V (б) характеристики молекулы, вычисленные с параметрами $\Delta E_B = 1,1$ эВ, $V_B = 0,9$ эВ, $\Gamma^{(L)} = 0,2$ эВ, $\Gamma^{(R)} = 0,1$ эВ при $\eta = 0,5$.

щель $\Delta E_L(0) = \Delta E_R(0)$, существующую между LUMO и уровнем Ферми в отсутствие разности потенциалов между электродами. Если $V \neq 0$, то энергетические щели становятся зависимыми от V :

$$\Delta E_L(V) = x_1 + \eta eV, \quad \Delta E_R(V) = x_1 - (1 - \eta) eV. \quad (57)$$

Рисунок 5 иллюстрирует механизм формирования тока. При $V \approx 0$ упругая трансмиссия запрещает попадание электрона на свободные уровни молекулы, так как эти уровни отделены от уровней Ферми обоих электродов исходными энергетическими щелями

$$\Delta E_L(0) = \Delta E_R(0) = \Delta E_B - 2|V_B| \cos \frac{\pi}{N+1} > 0. \quad (58)$$

При $V > 0$ происходит смещение уровней молекулы вниз на величину $\eta|e|V$ при одновременном понижении энергии Ферми правого электрода на величину $|e|V$. В итоге щель $\Delta E_R(V)$ растет. В то же время левый электрод постоянно поддерживается при нулевом потенциале и потому его уровень Ферми не

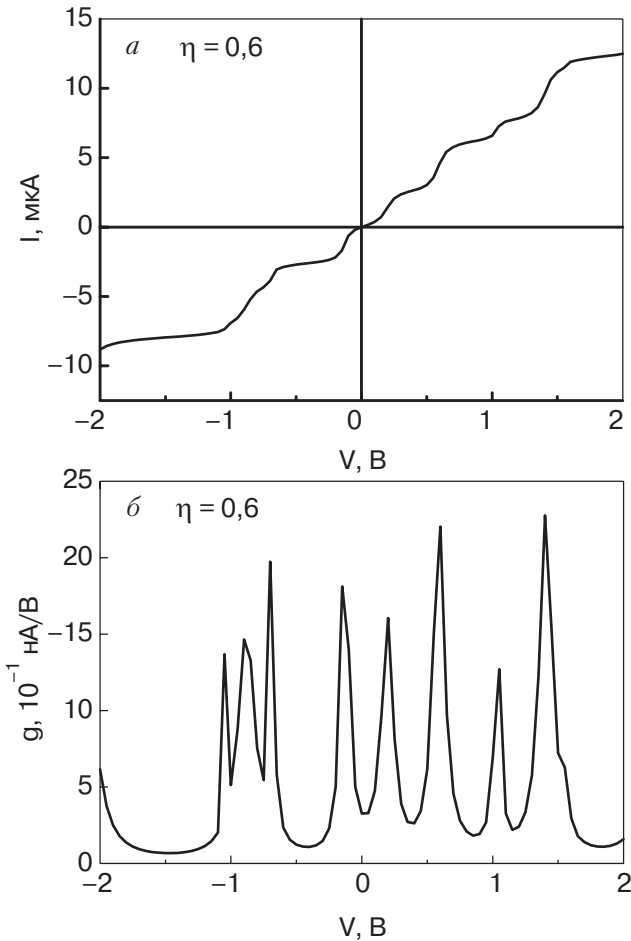


Рис. 4. I - V (а) и g - V (б) характеристики молекулы, вычисленные с теми же параметрами, что на рис. 3, но при $N = 10$.

смещается. Как следствие щель $\Delta E_L(V)$ уменьшается. При $\Delta E_L(V) = 0$ возникает первая резонансная трансмиссия и появляется первый пик в проводимости молекулы. Последующее увеличение V приводит к резонансной трансмиссии через более высокие уровни энергии молекулы. Соответствующие резонансные значения V определяются условием (55). Отметим тот факт, что при $V > 0$ все резонансные пики связаны с левым электродом и появляются при отрицательном значении щели $\Delta E_L(V)$ (см. рис. 5,б). Физически та же ситуация происходит при $V < 0$ с той лишь разницей, что левая щель $\Delta E_L(V)$ увеличивается, а правая щель $\Delta E_R(V)$ уменьшается. Первая резонансная трансмиссия с правого электрода на левый происходит при $x_1 = (1 - \eta) eV$. Последующие резонансные трансмиссии возникают при $\Delta E_L(V) < 0$ и определяются условием (56).

I - V и g - V характеристики молекулы симметричны при $\eta = 0,5$ и асимметричны, если $\eta \neq 0,5$. На рис. 2 асимметрия проявляется в выпрямляющих свойствах молекулы, выраженных тем ярче, чем

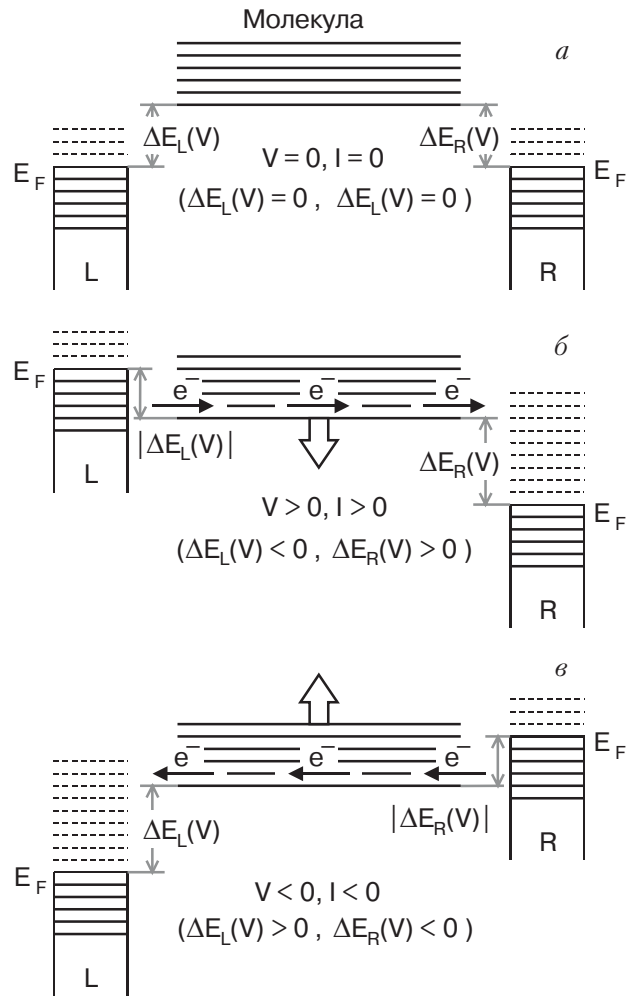


Рис. 5. Схема формирования чисто упругого тока через делокализованные МО. При $V \approx 0$ из-за наличия щели $\Delta E_L(0) = \Delta E_R(0) > 0$ чисто упругий межэлектродный перенос электрона невозможен (а). При $V > 0$ энергии всех МО сдвигаются вниз на одну и ту же величину $\eta|e|V$. Положение уровня Ферми правого электрода сдвигается на величину $|e|V$, уровень Ферми левого электрода остается на месте. Щель $\Delta E_R(V)$ увеличивается, а щель $\Delta E_L(V)$ уменьшается до нуля, а затем становится отрицательной. При $\Delta E_L(V) \leq 0$ возможна трансмиссия электрона от левого электрода к правому (б). Если к правому электроду приложено отрицательное напряжение, то при $\Delta E_R(V) \leq 0$ возникает отрицательный упругий ток через молекулу (в).

больше фактор η отличается от 0,5. Например, при $V = 1,5$ эВ и $\eta = 0,7$ положительный ток превосходит по величине отрицательный более чем на порядок, тогда как при $\eta = 0,5$ токи одинаковы. Если исходные щели уменьшаются (58), то в том же интервале падения напряжений $[-2, +2]$ эВ наблюдение резонансной трансмиссии уже становится возможным. При этом зависимость $I = I(V)$ становится немонотонной, а в проводимости возникают пики. На

рис. 3 в интервал $[-2,+2]$ эВ попадают два пика*. Если молекула содержит больше центров, то в том же интервале $[-2,+2]$ эВ ток начнет проявлять ступенчатый характер, а проводимость будет характеризоваться увеличенным числом пиков (рис. 4)**.

Заканчивая данный раздел, отметим следующий важный признак трансмиссии через делокализованные состояния: при изменении V проводимость может возрасти (при подходе к резонансному пику) или падать (после прохождения пика), но она принципиально не может стать отрицательной.

5. Роль локализации при трансмиссии электрона через молекулу

Отрицательная проводимость наблюдалась впервые экспериментально в работах Рида и др. [2,64]. Покажем, что ее возникновение может быть связано с участием локализованных состояний в трансмиссии электрона через молекулу. Для определенности рассмотрим модель, где молекула имеет только два центра локализации электрона ($n = 1$ и $n = N = 2$, см. рис. 1), а каждый центр характеризуется только одним участвующим в трансмиссии электрона орбитальным состоянием. Такая модель позволяет получить аналитические результаты при произвольной (малой и большой) величине матричного элемента перехода V_{12} , а также при произвольной величине разности потенциалов V . Упругий ток определяется общим выражением (13), где трансмиссионная функция имеет вид

$$T(E, V) = \frac{\Gamma^{(L)}\Gamma^{(R)}|V_{12}|^2}{[(E - \varepsilon_I)^2 + \gamma_I^2][(E - \varepsilon_{II})^2 + \gamma_{II}^2]} \quad (59)$$

Как и в случае трансмиссии через чисто делокализованные состояния несущественной зависимостью величин $\Gamma^{(s)}$ от энергии E пренебрегаем. Однако величины $\Gamma^{(s)}$ могут зависеть от V , если оба центра локализации электрона достаточно далеко удалены от поверхности электродов. Выяснение причин зависимости $\Gamma^{(s)}$ от приложенной разности потенциалов требует отдельного рассмотрения. Здесь мы полагаем, что оба центра близки к поверхностям электрода и рассматриваются как терминальные группы молекулы. В этом случае зависимость от V сконцентрирована как в величине V_{12} , так и в собственных энергиях электрона

* Независимо от того, что $\Gamma^{(L)} \neq \Gamma^{(R)}$ расположение пиков симметрично относительно $V = 0$, что характерно для случая $\eta = 0,5$.

** Наблюдается асимметрия, обусловленная тем, что фактор η , управляющий сдвигом делокализованных уровней молекулы, превосходит 0,5.

$$\varepsilon_{I,II} = (E_1 + E_2 \mp \rho \cos \psi)/2 \quad (60)$$

и уширениях этих энергий

$$\gamma_{I,II} = (\Gamma^{(L)} + \Gamma^{(R)} \mp \rho \sin \psi)/2 \quad (61)$$

В формулах (60) и (61)

$$E_1 = E_1^{(0)} + eV (\delta_L/\delta), \quad E_2 = E_2^{(0)} + eV (1 - \delta_R/\delta) \quad (62)$$

— энергии локализованных состояний транспортируемого по молекуле электрона ($E_1^{(0)}$ и $E_2^{(0)}$ — эти же энергии в отсутствие приложенного поля),

$$\rho \cos \psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{2|\Delta E_{21}\Delta_{21}|}{\sqrt{\rho^2 - [D^2 + \Delta_{21}^2\zeta]}}, \quad (63)$$

$$\rho \sin \psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sqrt{\rho^2 - [D^2 + \Delta_{21}^2\zeta]}}{|\Delta E_{21}\Delta_{21}|} \frac{\Delta E_{21}\Delta_{21}}{|\Delta E_{21}\Delta_{21}|}, \quad (64)$$

$$\rho = \{4\Delta E_{21}^2\Delta_{21}^2 + [D^2 + \Delta_{21}^2\zeta]^2\}^{1/4}, \quad (65)$$

$$D = \sqrt{\Delta E_{21}^2 + 4|V_{12}|^2}, \quad \Delta E_{21} = E_2 - E_1, \quad (66)$$

$$\Delta_{21} = (\Gamma^{(R)} - \Gamma^{(L)})/2, \quad \zeta = 1 - 2\Delta E_{21}^2/D^2. \quad (67)$$

Вследствие сложной зависимости трансмиссионной функции (59) от V свойство (48) теперь не выполняется и потому общие выражения (52) и (54), справедливые в случае трансмиссии через строго делокализованные МО, тоже перестают выполняться. Если, однако, выполняется строгое неравенство

$$4|V_{12}|^2 \gg \Delta E_{21}^2, \Delta_{21}^2, \quad (68)$$

то делокализация происходит независимо от приложенной разности потенциалов V , и мы приходим к ситуации, рассмотренной в предыдущем разделе. Действительно, при выполнении неравенства (68) имеем: $\rho \cos \psi \approx 2|V_{12}|$, $\rho \sin \psi \approx 0$ и потому

$$\varepsilon_{I,II} = (E_2^{(0)} - E_1^{(0)})/2 \mp 2|V_{12}| \pm \eta eV, \quad (69)$$

$$\gamma_{I,II} = (\Gamma^{(L)} + \Gamma^{(R)})/2 \quad (70)$$

Видно снова, что сильная делокализация электрона в молекуле приводит к ее «металлизации», что проявляется в отсутствие падения потенциала вдоль молекулы (разность уровней энергии $\varepsilon_I - \varepsilon_{II}$ не за-

висит от V). В то же время сами делокализованные уровни смещаются на одну и ту же величину ηeV . Как следствие становится справедливым соотношение (48), универсальное для трансмиссионной функции в случае формирования тока делокализованными состояниями молекулы. Следовательно, возникает один и тот же фактор η , управляющий сдвигом напряжения (см. формулу (46)), а ток и проводимость могут быть вычислены по формулам (51) и (54).

Ситуация оказывается совершенно иной при слабой делокализации, когда выполняется условие

$$\Delta E_{21}^2 \gg 4|V_{12}|^2, \Delta_{21}^2. \quad (71)$$

В этом случае

$$\varepsilon_I \approx E_1, \quad \varepsilon_{II} \approx E_2, \quad \gamma_I \approx \Gamma^{(L)}/2, \quad \gamma_{II} \approx \Gamma^{(R)}/2. \quad (72)$$

Теперь, несмотря на то, что уширения уровней по-прежнему не зависят от V , энергии электрона в

молекуле испытывают различный сдвиг при изменении V (см. формулы (62)). Ни о какой «металлизации» молекулы уже речь идти не может, и потому свойство (48) не выполняется. Трансмиссионная функция остается зависимой от V при любой замене переменной в интеграле (13). Это означает, что и ток, и проводимость находятся интегрированием.

Перейдем теперь к получению аналитического выражения для межэлектродного тока. Подставляя в (13) выражение для трансмиссионной функции (59) и вводя независимую от V усредненную энергетическую щель

$$\Delta E = (\Delta E_2 + \Delta E_1)/2, \quad \Delta E_j^{(0)} \equiv E_j - E_F, \quad (73)$$

а также величины

$$x_{I,II} = \Delta E \mp (1/2)\rho \cos \psi, \quad (74)$$

после проведения интегрирования получаем:

$$\begin{aligned} I = I_0 & \frac{|V_{12}|^2 (\Gamma^{(L)}\Gamma^{(R)}/\gamma_I\gamma_{II})}{[(x_{II} - x_I)^4] + (\gamma_{II}^2 - \gamma_I^2)^2 + 2(x_{II} - x_I)^2(\gamma_{II}^2 + \gamma_I^2)} \left\{ \gamma_I\gamma_{II}(x_{II} - x_I) \times \right. \\ & \times \ln \left[\frac{[(x_{II} - \eta|e|V)^2 + \gamma_{II}^2][(x_I + (1 - \eta)|e|V)^2 + \gamma_I^2]}{[(x_{II} + (1 - \eta)|e|V)^2 + \gamma_{II}^2][(x_I - \eta|e|V)^2 + \gamma_I^2]} \right] + \\ & + [(\gamma_{II}^2 - \gamma_I^2) - (x_{II} - x_I)^2] \gamma_I \left(\arctg^{-1} \frac{x_{II} + (1 - \eta)|e|V}{\gamma_{II}} - \arctg^{-1} \frac{x_{II} - \eta|e|V}{\gamma_{II}} \right) - \\ & \left. - [(\gamma_{II}^2 - \gamma_I^2) + (x_{II} - x_I)^2] \gamma_{II} \left(\arctg^{-1} \frac{x_I + (1 - \eta)|e|V}{\gamma_I} - \arctg^{-1} \frac{x_I - \eta|e|V}{\gamma_I} \right) \right\}. \quad (75) \end{aligned}$$

Точное выражение для тока (75) открывает возможность анализировать различные режимы формирования тока, включая предельные случаи трансмиссии электрона как через чисто делокализованные, так и через локализованные МО. Здесь остановимся только на выяснении роли двух физически важных параметров молекулы в формировании тока через двухцентровую молекулу. Речь идет о разности энергий локализованных состояний

$$\Delta E_{21} = \Delta E_{21}^{(0)} + (1 - \eta_L - \eta_R)eV \quad (76)$$

$$(\Delta E_{21}^{(0)} \equiv \Delta E_2 - \Delta E_1, \quad \eta_L \equiv \delta_L/\delta, \quad \eta_R \equiv \delta_R/\delta),$$

(см. уравнение (62)) и матричном элементе перескока V_{12} . Как было показано в предыдущем разделе, при трансмиссии электрона через делокализованные МО асимметрия тока, а следовательно, и выпрямляющие свойства молекулы, возникают, если параметр η становится отличным от 0,5. В со-

ответствии с выражением (46) это происходит при различных эффективных расстояниях δ_L и δ_R терминальных групп молекулы от электродных поверхностей, т.е. при асимметричном расположении молекулы относительно электродов. Однако важную роль в формировании асимметрии тока играет также расстояние между локальными уровнями энергии в молекуле в отсутствие разности потенциалов. В рассматриваемом нами случае молекулы с двумя центрами этим расстоянием является величина $\Delta E_{21}^{(0)}$. Физически чем меньше разность энергий (76) и больше V_{12} , тем сильнее выражена делокализация в молекуле. Тем не менее делокализация возможна даже при небольшом значении V_{12} , если приложенное электрическое поле способно сделать разность энергий (76) исчезающе малой величиной. Пусть для определенности $\Delta E_{21}^{(0)} > 0$. Тогда если $V > 0$, то при выполнении условия $(1 - \eta_L - \eta_R) \times |e|V = \Delta E_{21}^{(0)}$ получаем $\Delta E_{21} = 0$. Однако при дальнейшем увеличении разности потенциалов величина

$(1 - \eta_L - \eta_R)|e|V$ становится больше $\Delta E_{21}^{(0)}$, поэтому ΔE_{21} по абсолютной величине начинает возрастать, что приводит к ухудшению делокализации. При $V < 0$ расстояние между локализованными уровнями растет с ростом $|V|$, а делокализация в молекуле только ослабевает. Налицо сильная регуляция механизма трансмиссии приложенной разности потенциалов.

Рисунок 6,а иллюстрирует усиление тока при увеличении $|V_{12}|$ в присутствии сильной локализации электрона в молекуле ($\Delta E_{21}^{(0)} = 2$ эВ). Асимметрия тока обусловлена главным образом различной удаленностью локализованных энергетических уровней ($\Delta E_1 = 1$ эВ, $\Delta E_2 = 3$ эВ) от уровня Ферми (см. определение (73)). Этот же фактор ответствен за немонотонное поведение тока и уменьшение величины тока после достижения максимального резонансного значения. Проводимость при этом становится даже отрицательной (рис. 6,б). На рис. 7 по-

казано, что наличие в молекуле исходной энергетической асимметрии способствует усилению как величины резонансного тока, так и выпрямляющих свойств молекулы. Проанализируем сначала полностью симметричный случай, когда при $\Delta E_1 = \Delta E_2$ и $\Gamma_1 = \Gamma_2$ наблюдаются полностью симметричные $I-V$ и $g-V$ характеристики молекулы. В области $[-2, +2]$ эВ изначально делокализованные состояния молекулы все еще остаются делокализованными, и поэтому именно они ответственны за трансмиссию электрона. Вне области $[-2, +2]$ эВ электрическое поле уже становится достаточно большим, чтобы трансформировать делокализованные состояния в локализованные. Таким образом, даже в полностью симметричном случае резонансная трансмиссия оказалась связанной с локализованными состояниями. При этом проводимость способна становиться отрицательной. Если энергетическая асимметрия ($\Delta E_1 = 1$ эВ, $\Delta E_2 = 3$ эВ) существует изначально, то

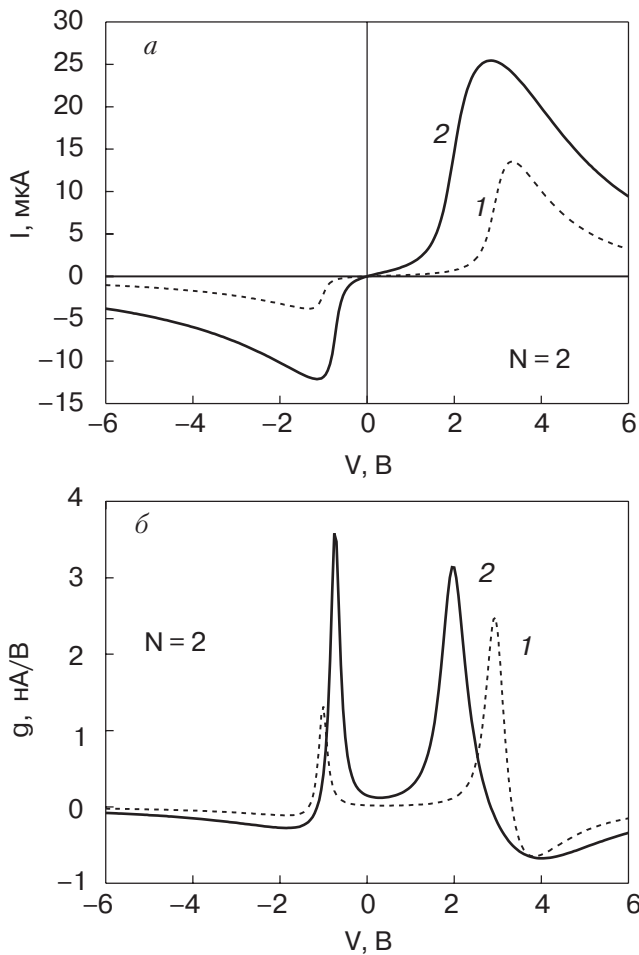


Рис. 6. $I-V$ (а) и $g-V$ (б) характеристики двухцентральной молекулы при различных значениях матричного элемента перескока электрона $|V_{12}|$, эВ: 0,5 (1) и 1 (2). Вычисления по формуле (75) с использованием параметров $\Delta E_1 = 1$ эВ, $\Delta E_2 = 3$ эВ, $\Gamma^{(L)} = 0,2$ эВ, $\Gamma^{(R)} = 0,4$ эВ, $\eta_L = \eta_R = 0,1$

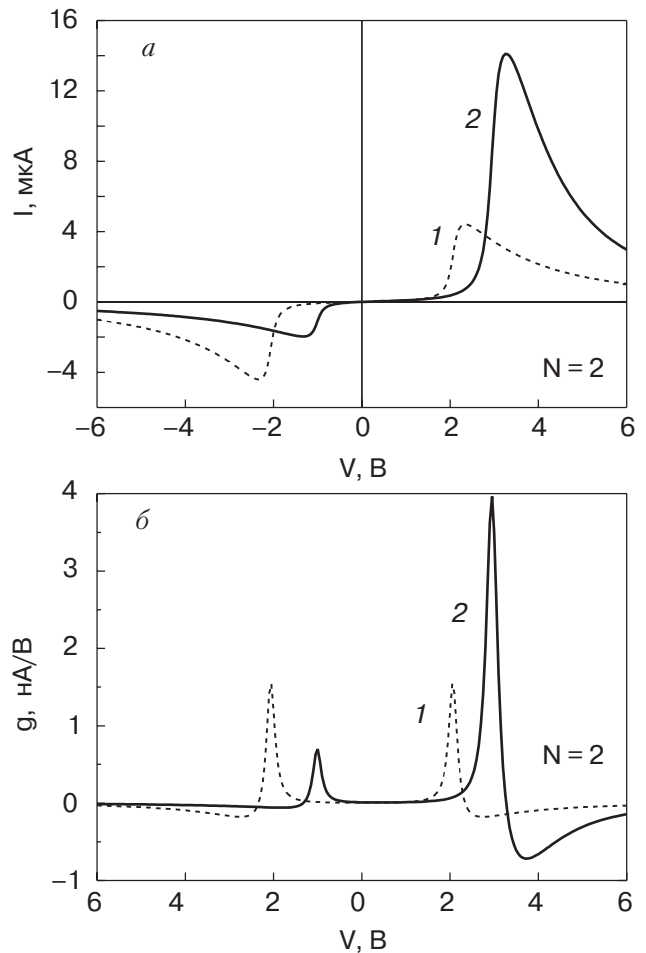


Рис. 7. $I-V$ (а) и $g-V$ (б) характеристики двухцентральной молекулы при различных значениях локальных энергетических щелей: $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 2$ эВ (1) и $\Delta E_1 = 1$ эВ, $\Delta E_2 = 3$ эВ (2). Вычисления по формуле (75) с использованием параметров $|V_{12}| = 0,5$ эВ, $\Gamma^{(L)} = 0,2$ эВ, $\Gamma^{(R)} = 0,4$ эВ, $\eta_L = \eta_R = 0,1$.

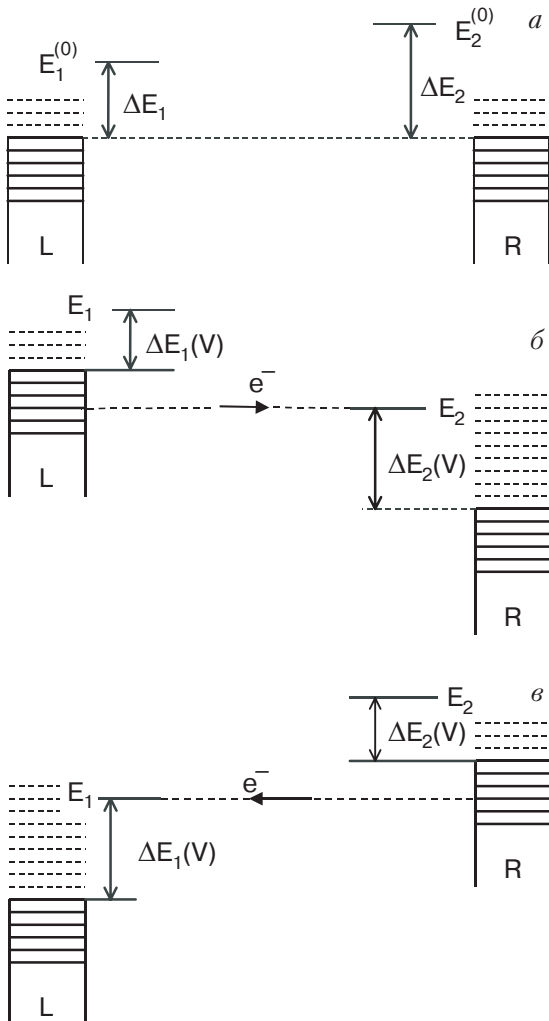


Рис. 8. Формирование межэлектродного тока через локализованные электронные уровни энергии двухцентрковой молекулы. Существовавшие при $V = 0$ эВ левая (ΔE_1) и правая (ΔE_2) щели меняют свою величину при $V \neq 0$ (а). При близком расположении центров к электродам обращение этих щелей в нуль происходит только при больших значениях $|V|$. При гораздо меньших $|V|$ правый уровень входит в резонанс с уровнем Ферми левого электрода (б), а левый уровень в резонанс с уровнем Ферми правого электрода (в).

$I-V$ и $g-V$ характеристики остаются асимметричными относительно замены знака V при любых значениях V . Существенным образом меняется соотношение между пиковыми значениями тока и проводимости. Физика формирования тока проиллюстрирована на рис. 8. Рассмотрен общий случай с асимметричным исходным положением ($\Delta E_2 > \Delta E_1$) локализованных уровней энергии избыточного электрона в молекуле. Локальные энергетические щели

$$\begin{aligned} \Delta E_1(V) &= \Delta E_1 + \eta_L eV, \\ \Delta E_2(V) &= \Delta E_2 - (1 - \eta_R) eV \end{aligned} \quad (77)$$

меняются в зависимости от величины и направления V . В условиях упругого туннелирования ток возникает, когда энергия хотя бы одного из локализованных уровней становится равным уровню Ферми. В нашем случае положение уровня Ферми левого электрода остается неизменным при $V \neq 0$, а оба центра локализации электрона считаются расположенными близко к своим электродам. Так как в этом случае величины η_L и η_R много меньше единицы, то в соответствии с (77) большие изменения испытывает лишь щель $\Delta E_2(V)$. При $V > 0$ энергия E_2 и ферми-уровень правого электрода смещаются вниз. И хотя щель $\Delta E_2(V)$ возрастает, это лишь помогает уровню 2 войти в резонанс с уровнем Ферми левого электрода. Появляется первый пик проводимости. Второй пик появится, однако, только при очень больших значениях V , и он будет связан с вхождением в резонанс уровня 1. Если $\Delta E_1 = 1$ эВ и $\eta_L = 0,1$, то для появления второго резонансного пика требуется разность потенциалов в 10 эВ. Поэтому на рис. 8 второй пик отсутствует. Когда $V < 0$, оба уровня энергии и уровень Ферми правого электрода смещаются вверх. Щель $\Delta E_1(V)$ растет, а щель $\Delta E_2(V)$ медленно уменьшается. Главное, однако, в том, что теперь уровень 1 входит в резонанс с уровнем Ферми правого электрода. Этим и объясняется появление пика тока при $V < 0$. Второй пик, как и в случае $V > 0$, появится лишь при больших значениях V .

Заключение

Получены точные выражения для квазиупругого и упругого тока и на их основе рассмотрена физика формирования чисто упругого тока через молекулу с несколькими центрами локализации транспортируемого электрона. Показано, что при трансмиссии через строго делокализованные МО влияние приложенной к электродам разности потенциалов сказывается в одинаковой для всех МО сдвигке уровней энергии молекулы, определяемой единственным фактором η (46). И только в этом случае трансмиссионная функция молекулы обладает свойством (48), позволяющим выразить проводимость молекулы в простом аналитическом виде (54). Если же МО относятся к локализованному типу, то свойство (48) перестает выполняться и выражение (54) теряет смысл — это существенный вывод теории. Когда трансмиссия идет через локализованные состояния молекулы, то трансмиссионная функция $T(E, V)$ зависит отдельно как от энергии E , так и от разности потенциалов V . Это означает, что упругий ток необ-

ходимо вычислять по общей формуле (13), а проводимость находить путем дифференцирования полученного выражения для тока. В связи с различным смещением локализованных уровней в электрическом поле (а это смещение связано с факторами η_L и η_R) резонансная трансмиссия будет происходить для каждого уровня отдельно, согласуясь со своим конкретным резонансным значением V . Таким образом, упругая трансмиссия через локализованные состояния существенно отличается от трансмиссии через делокализованные состояния, и поэтому она не может быть описана упрощенными формулами (51) и (54) — это второй принципиальный вывод, полученный в работе.

Здесь рассмотрены только части проблемы трансмиссии электрона через молекулу: вывод и условия применимости теоретических формул. Детальный анализ $I-V$ и $g-V$ характеристик молекулы с учетом конкретных экспериментальных данных будет представлен в отдельных работах.

Работа выполнена в рамках договора № М/230-2004.

1. W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. I. Henderson, and C.P. Kubiak, *J. Chem. Phys.* **109**, 2874 (1998).
2. J. Chen, M.A. Reed, A.M. Rawlett, and J.M. Tour, *Science* **286**, 1550 (1999).
3. R.M. Metzger, *Acc. Chem. Res.* **32**, 950 (1999).
4. F. Moresco, G. Meyer, and K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 672 (2001).
5. H. B. Weber, J. Reichert, F. Weigend, R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor, R. Ahlrichs, and H. von Löhneysen, *Chem. Phys.* **281**, 113 (2002).
6. J. Chen and M.A. Reed, *Chem. Phys.* **281**, 127 (2002).
7. A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
8. *Molecular Electronic Devices*, F.L. Carter (ed.), Marcel Dekker, New York (1982).
9. F.L. Carter, *World Biotech. Rep.* **2**, 127 (1984).
10. A. Nitzan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 681 (2001).
11. F. Zahid, M. Paulsson, and S. Datta, in: *Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques*, H. Morkos (ed.), Academic Press, New York (2003), ch. 2, p. 41.
12. A. Nitzan and M.A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
13. S. N. Yaliraki and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **109**, 5036 (1998).
14. S.N. Yaliraki, A.E. Roitberg, C. Gonzales, M. Mujica, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **111**, 6997 (1999).
15. S.N. Yaliraki, M. Kemp, and M.A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3428 (1999).
16. C. Kergueris, J.-P. Bourgoin, S. Palacin, D. Esteve, C. Urbana, M. Magoga, and C. Joachim, *Phys. Rev.* **B59**, 12505 (1999).
17. E.G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev.* **B64**, 235412 (2001).
18. J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, *Phys. Rev.* **B63**, 245407 (2001).
19. J.T. Taylor, M. Brandbyge, and K. Stokbro, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 138301 (2002).
20. H. Bash and M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **120**, 5771 (2004).
21. V. Mujica, M. Kemp, and M. Ratner, *J. Chem. Phys.* **101**, 6849 (1994); *ibid.* 6856 (1994).
22. L.E. Hall, J.R. Reimers, N.S. Hush, and K. Silverbrook, *J. Chem. Phys.* **112**, 1510 (2000).
23. A.L. Yeyati, A. Martin-Rodero, and F. Flores, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2991 (1993).
24. M.H. Hettler and H. Schoeller, *Eur. Lett.* **57**, 571 (2002).
25. P. Orellana and F. Claro, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 178302 (2003).
26. M.H. Hettler, W. Wentzel, M.R. Wegewijs, and H. Schoeller, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 076805 (2003).
27. V. Mujica, A. Nitzan, S. Datta, M.A. Ratner, and C.P. Kubiak, *J. Phys. Chem.* **B107**, 91 (2003).
28. E.G. Petrov and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2862 (2001).
29. E.G. Petrov, V.V. Marchenko, and Ya.R. Zelinsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **385** 121/1 (2002).
30. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **281**, 211 (2002).
31. Э.Г. Петров, *ФHT* **28**, 872 (2002) [E.G. Petrov, *Low Temp. Phys.* **28**, 630 (2002)].
32. P. Damle, A.W. Ghosh, and S. Datta, *Chem. Phys.* **281**, 171 (2002).
33. M. Di Ventra, N.D. Lang, and S.T. Pantelidis, *Chem. Phys.* **281**, 189 (2002).
34. A.W. Ghosh, F. Zahid, S. Datta, and R. R. Birge, *Chem. Phys.* **281**, 225 (2002).
35. H. Chen, J. Q. Lu, J. Wu, R. Note, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev.* **B67**, 113408 (2003).
36. A. Marchenko, N. Katsonis, D. Fichou, C. Aubert, and M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9998 (2002).
37. F.K. Fong, *Theory of Molecular Relaxation*, Wiley-Interscience, New York (1975).
38. A.K. Felts, W.T. Pollard, and R.A. Friesner, *J. Phys. Chem.* **99**, 2929 (1995).
39. X.D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O.F. Sankey, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, G. Harris, S.M. Lindsay, *Science* **294**, 571 (2001).
40. M. Toerker, T. Fritz, and H. Proehl, *Phys. Rev.* **B65**, 245422 (2002).
41. D.J. Wold, R. Haag, M.A. Rampi, and C.D. Frisbie, *J. Phys. Chem.* **106**, 2813 (2002).
42. B. Xu and N.J. Tao, *Science* **301**, 1221 (2003).
43. K. Stokbro, J. Taylor, and M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3674 (2003).
44. F. Jäckel, Z. Wang, M.D. Watson, K.Müllen, J.P. Rabe, *Chem. Phys. Lett.* **387**, 372 (2004).
45. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1973).

46. R. Landauer, *Phys. Lett.* **A8**, 91 (1981).
47. M. Büttiker, *Phys. Rev.* **B33**, 3020 (1986).
48. Y. Meir and N.S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2512 (1992).
49. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, University Press, Cambridge (1995).
50. E.G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.* **296**, 251 (2004).
51. I.R. Peterson, D. Vuillaume, and R.M. Metzger, *J. Phys. Chem.* **A105**, 4702 (2001).
52. M. Rohlfing, P. Kruger, and J. Pollmann, *Phys. Rev.* **B52**, 1905 (1995).
53. J.Q. Lu, H. Chen, J. Wu, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Mater. Trans., JIM* **42**, 2270 (2001).
54. V. Mujica, A.E. Roitberg, M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **112**, 6834 (2000).
55. E.G. Petrov, I.S. Tolokh, A.A. Demidenko, and V.V. Gorbach, *Chem. Phys.* **193**, 237 (1995).
56. A. M. Kuznetsov and J. Ulstrup, *J. Chem. Phys.* **116**, 2149 (2002).
57. W. Schmickler, *Chem. Phys.* **289**, 349 (2003).
58. A. Nitzan, M. Galperin, G.-L. Ingold, and H. Grabert, *J. Chem. Phys.* **117**, 10837 (2002).
59. S. Pleutin, H. Grabert, G.-L. Ingold, and A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **118**, 3756 (2003).
60. V. Mujica, A.E. Roitberg, and V. Ratner, *J. Chem. Phys.* **112**, 6834 (2000).
61. N.D. Lang and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 358 (2000).
62. P.S. Damle, A.W. Ghosh, and S. Datta, *Phys. Rev.* **B64**, 201403 (2001).
63. A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, and P.L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6082 (2000).
64. J. Chen and M.A. Reed, *Chem. Phys.* **281**, 127 (2002).

Electron transmission through a linear molecule:
the role of delocalized and localized states in
formation of the current

E.G. Petrov

Exact formulae for electron current under quasi-elastic and elastic transmission of an electron through a molecule are derived. The mechanism of elastic transmission is analyzed in detail. It is shown that on strong electron delocalization there occurs a «metallization» of the molecule and as a consequence all its energy levels exhibit an identical shift when a voltage bias is applied to electrodes. This accounts for the presence of resonance peaks in the molecular conductivity. On strong electron localization in the molecule the existence of the peaks is associated with the resonance electron transmission between the localized molecular electronic levels and the electrode Fermi levels. The appearance of a negative molecular conductivity is also associated with the molecular localized electronic levels.