

Роль парамагнитных ионов в формировании низкотемпературного тока через молекулярный провод

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 4 января 2002 г.

Рассмотрен механизм формирования неупругого тока через молекулярный провод в условиях сильного взаимодействия между транспортируемыми электронами, а также быстрой колебательной и спиновой релаксации в пределах каждого центра локализации электрона в проводе. Показано, что входящие в центры локализации электрона парамагнитные ионы с «замороженным» орбитальным моментом способны не только приводить к появлению спин-поляризованного тока, но и блокировать сам ток.

Розглянуто механізм формування непружного струму крізь молекулярний провід в умовах сильної взаємодії між електронами, що транспортуються, а також швидкої коливальної та спінової релаксації в межах кожного центра локалізації електрона у проводі. Показано, що парамагнітні іони із «замороженим» орбітальним моментом, що входять до центрів локалізації електрона, здатні не тільки призводити до появи спин-поляризованого струму, а й блокувати сам струм.

PACS: 73.40.Rw, 05.60.Gg

1. Введение

В настоящее время очевидно, что дальнейшая миниатюризация элементной базы электроники связана с полупроводниковыми [1] и молекулярными [2] наноструктурами. Последние исключительно перспективны в связи с возможностью синтеза молекул с заранее заданными свойствами, что открывает путь к конструированию различного типа компактных молекулярных транспортных и преобразующих систем (молекулярные провода, переключатели, диоды, усилители и др. [3–7]). Заметный скачок в молекулярной электронике произошел во второй половине 90-х, когда удалось измерить ток через отдельную молекулу, находящуюся между микроэлектродными (см., например, [8–10]). Молекула в данном случае играла роль молекулярного провода с резко выраженными нелинейными вольт-амперными характеристиками $I(V)$. Сейчас разрабатываются различные теоретические модели,

направленные как на объяснение нелинейности тока в коротких молекулярных проводах, так и на выяснение механизмов регулирования тока электрическим полем [8,11–14].

Отметим, однако, что большую роль в регулировании межэлектродного тока может играть и магнитное поле \mathbf{h} . Так, изучение транспортных свойств магнитных гранулированных твердых тел [15] и антиферромагнитно связанных магнитных мультислоев [16,17] выявило наличие гигантского магнитосопротивления, обусловленного переориентацией спинов магнитным полем. Другой важный эффект связан с появлением большой спиновой поляризации электронов в процессе их туннелирования либо через слой ферромагнитного диэлектрика в системах металл–диэлектрик–металл [18,19] и металл–изолятор–вакуум [20], либо через ферромагнитные полупроводниковые гетероструктуры [21,22]. Наблюдение когерентного спинового тока, связанного с электронами и дырками, позволило го-

ворить о появлении нового направления в твердотельной электронике — спинтроники [23,24]. Эффект спиновой поляризации теоретически предсказан также для систем металл–молекулярный провод–металл в условиях, когда молекулярный провод содержит структурные группы с парамагнитными ионами [25–27]. В [25,26] было показано, что если орбитальный момент парамагнитных ионов в основном состоянии «заморожен», то при низких температурах упругий механизм формирования межэлектродного тока приводит к строгой поляризации прошедших через провод электронов, а сам ток $I(h)$ при увеличении магнитного поля h достигает своего насыщающего значения. Если же формирование тока обусловлено неупругим механизмом, то при низких температурах возможна полная блокировка межэлектродного тока [27]. В указанных работах рассматривалась ситуация, когда состояния транспортируемого электрона на парамагнитных ионах расположены выше уровня Ферми электродов, и потому эти состояния выполняли виртуальную роль, обеспечивая (наряду с немагнитными центрами провода) суперобменную связь либо непосредственно между электродами [25,26], либо между удаленными друг от друга терминальными группами молекулярного провода [27].

Цель настоящей работы — рассмотреть механизм формирования неупругого межэлектродного тока через молекулярный провод в условиях, когда движение электрона вдоль провода осуществляется прыжками между центрами его локализации на парамагнитных ионах. Последние могут входить в состав как терминальных, так и внутренних структурных групп провода. Примерами подобных молекулярных проводов являются олигопорфириновые линейные структуры [6,28], а также молекулярные цепи, содержащие комплексы переходных металлов [5,29,30].

2. Кинетическая модель межэлектродного тока

Механизм формирования межэлектродного тока через молекулярный провод существенным образом зависит от соотношения между характерными временами динамического и диссипативного процессов во всей транспортной системе [11,13,26,27]. При слабой диссипации реализуется чисто упругий механизм туннелирования, тогда как сильная внутритермовая релаксация в молекулярном проводе (т.е. релаксация между колебательными подуровнями электронных термов, относящихся к структурным группам про-

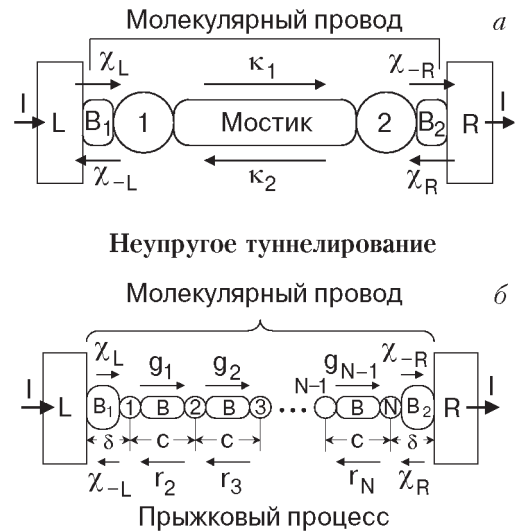


Рис. 1. Кинетическая схема формирования межэлектродного тока через молекулярный провод, содержащий N центров локализации транспортируемого электрона. L и R — левый и правый электроды, отделенные от терминальных групп провода структурами B_1 и B_2 . Центры локализации электрона $n = 1, 2, \dots, N$ связаны между собой мостиковыми структурами B . В случае двух отдаленных центров (а) лимитирующей стадией служит дистанционное туннелирование электрона через мостик между центрами, осуществляющееся по сверхобменному механизму со скоростями κ_1 и κ_2 , а не прыжки электрона между электродами и примыкающими терминальными группами провода (прямая $\chi_{L(R)}$ и обратная $\chi_{-L(-R)}$ скорости). При большем числе центров (б) расстояние c между центрами локализации электрона может быть небольшим, и потому туннельные скорости прямых g_N и обратных r_N прыжков электрона между центрами могут превосходить скорости $\chi_{L(R)}$ и $\chi_{-L(-R)}$.

вода) приводит к формированию неупругого межэлектродного тока I (см. рис. 1). Рассматриваемый нами прыжковый механизм относится к неупругому электронному транспортному (ЭТ) процессу, который характеризуется скоростями перехода между каждым из электродов и соответствующей терминальной группой провода (скорости χ_L , χ_R и χ_{-L} , χ_{-R}), а также между самими центрами локализации электрона в проводе (скорости κ_1 и κ_2 , рис. 1,а, или g_1, g_2, \dots, g_{N-1} и r_2, r_3, \dots, r_N , рис. 1,б). Скорости вычисляются по формуле

$$\kappa_{n \rightarrow m} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\{v\}, \{v'\}} \sum_{\{M\}, \{M'\}} |\langle m(\{M'\}\{v'\}) | \times \\ \times \hat{V} | n(\{M\}\{v\}) \rangle|^2 W_n(\{M\}\{v\}) \times$$

$$\times \delta [E_n(\{M\}\{v\}) - E_m(\{M'\}\{v'\})], \quad (1)$$

где $\langle m(\{M'\}\{v'\}) | \hat{V} | n(\{M\}\{v\}) \rangle$ — матричный элемент перехода между состояниями $|n(\{M\}\{v\})\rangle$ и $|m(\{M'\}\{v'\})\rangle$, которые соответствуют нахождению электрона на центрах n и m . Величина

$$W_n(\{M\}\{v\}) = \exp [-E_n(\{M\}\{v\})/k_B T] \times \left[\sum_{\{M\},\{v\}} \exp [-E_n(\{M\}\{v\})/k_B T] \right]^{-1} \quad (2)$$

(k_B и T — постоянная Больцмана и температура) представляет собой статистический вес состояния $|n(\{M\}\{v\})\rangle$, которое, как и соответствующая энергия $E_n(\{M\}\{v\})$, характеризуется набором магнитных $\{M\}$ и колебательных $\{v\}$ квантовых чисел. В следующем разделе будут приведены конкретные выражения для скоростей, здесь отметим лишь, что структура формулы (1) отражает факт быстрой релаксации в системе как колебательных уровней, так и магнитных подуровней. Поэтому полученные в настоящей работе результаты относятся к транспортным системам, в которых времена колебательной и спин-решеточной релаксации намного короче времен перескока электрона между центрами его локализации.

Быстрая релаксация означает, что положение электрона на любом центре n характеризуется интегральной заселенностью центра $P_n(t)$. Именно для величин $P_n(t)$ ($n = 1, 2, \dots, N$) и числа электронов $N_{L(R)}(t) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} N_{L(R)\sigma}(t)$, заселяющих зону проводимости каждого из электродов (σ — проекция спина электрона, равная $\pm 1/2$), записываются кинетические уравнения. Поскольку в исследуемой системе парамагнитные ионы считаются изолированными друг от друга, влияние магнитного поля может проявляться только при низкой температуре, когда перескок электрона осуществляется по туннельному механизму в соответствии со схемой, представленной на рис. 2. Для молекулярной наноэлектроники важны короткие молекулярные цепочки. В этом случае, однако, становится существенной роль кулоновского взаимодействия между электронами, транспортируемыми через провод. Воспользуемся моделью, в которой кулоновское отталкивание настолько сильно, что через провод могут перемещаться только одиночные электроны. Таким образом, если в проводе имеется хотя бы один транспортируемый электрон, то дополнительный электрон уже не может попасть в провод [13]. Межэлектродный ток можно найти из выражения $I = e\dot{N}_L(t) = -e\dot{N}_R(t)$, где e — заряд электрона и $\dot{N}_L(t)$ — число электронов, уходящих из элект-

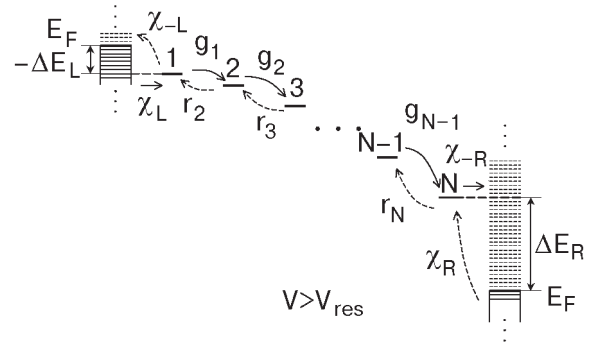


Рис. 2. Схема туннельных прыжков электрона при формировании межэлектродного тока в условиях большой разности потенциалов V между электродами. Энергетическое расстояние до уровня Ферми правого электрода ΔE_R всегда положительно и растет с увеличением V , а левого электрода ΔE_L уменьшается до нуля и в условиях резонансного перехода ($V = V_{res}$) становится отрицательным. Занятые (незанятые) электронами уровни энергии в зоне проводимости обозначены сплошными (пунктирными) горизонтальными линиями. Уровни энергии электрона в молекулярном проводе изображены одиночными горизонтальными линиями. При низкой температуре осуществляется односторонний транспорт, при котором подавлены все обратные процессы (обозначенные пунктирными стрелками).

рода L на молекулярный провод ($\dot{N}_R(t)$ — число электронов, поступающих из провода на электрод R). В рассматриваемой модели

$$\dot{N}_L(t) = \chi_L W_0(t) - \chi_{-L} P_1 \prod_{j=2}^N P_j(t);$$

$$\dot{N}_R(t) = \chi_R W_0(t) - \chi_{-R} P_N \prod_{j=1}^{N-1} P_j(t),$$

где $W_0(t) = \prod_{j=1}^N (1 - P_j(t))$; χ_L и χ_R — скорости ухода электрона с электродов на ближайшие терминальные центры провода, а χ_{-L} и χ_{-R} — скорости поступления электрона с терминальных групп на электроды. Для нахождения заселенностей служит нелинейная система уравнений [13]:

$$\dot{\mathbf{P}}(t) = -\hat{\mathbf{A}}\mathbf{B}(t) + \mathbf{R}(t), \quad (3)$$

где $\mathbf{B}(t) \equiv \mathbf{U}(t)W_0(t)$, $\mathbf{R}(t) \equiv \mathbf{C}W_0(t)$. Компонентами векторов $\mathbf{P}(t)$ и $\mathbf{U}(t)$ являются заселенности $P_n(t)$ и вспомогательные величины $U_n(t) \equiv P_n(t)/(1 - P_n(t))$ соответственно. Компоненты C_n вектора \mathbf{C} и элементы A_{nm} матрицы $\hat{\mathbf{A}}$ определяются как

$$C_n = \chi_L \delta_{n,1} + \chi_R \delta_{n,N}; \quad (4)$$

$$A_{nm} = [(\chi_{-L} + g_1) \delta_{n,1} + (g_n + r_n)(1 - \delta_{n,1}) \times \\ \times (1 - \delta_{n,N}) + (\chi_{-R} + r_N) \delta_{n,N}] \delta_{n,m} - \\ - g_{n-1}(1 - \delta_{n,1}) \delta_{n,m+1} - r_{n+1}(1 - \delta_{n,N}) \delta_{n,m-1}. \quad (5)$$

В (5) g_n и r_n — скорости прямого и обратного перескоков электрона между ближайшими центрами локализации в проводе.

Нелинейность системы уравнений (3) связана с фактором $W_0(t) = \prod_{j=1}^N (1 - P_j(t))$, характеризующим статистический вес состояния молекулярного провода, когда в проводе отсутствуют транспортируемые электроны. Ниже проанализируем зависимость тока от магнитного поля в стационарных условиях, когда $\dot{N}_L(t) = -\dot{N}_R(t) = \text{const}$, а заселенности $P_n(t)$ являются постоянными величинами. Стационарные заселенности будем обозначать через P_n . Полагая в (3) $\dot{\mathbf{P}}(t) = 0$, видим, что в стационарных условиях сохраняется величина

$$J = \chi_L - \chi_{-L} U_1 = g_1 U_1 - r_2 U_2 = g_2 U_2 - r_3 U_3 = \\ = \dots = \chi_{-R} U_N - \chi_R, \quad (6)$$

которая выполняет роль потока частиц. Формула для межэлектродного тока имеет вид

$$I = e W_0 J, \quad (7)$$

из которой видно, что величина

$$W_0 = \prod_{j=1}^N (1 - P_j) = \prod_{j=1}^N (1 + U_j)^{-1} \quad (8)$$

выполняет роль трансмиссионного (блокирующего) фактора. Аналитическое выражение для потока имеет вид

$$J = \frac{1}{\text{Det}(N)} (\chi_L g_1 \dots g_{N-1} \chi_{-R} - \chi_R r_N \dots r_3 r_2 \chi_{-L}), \quad (9)$$

где $\text{Det}(N)$ — детерминант матрицы $\hat{\mathbf{A}}$. С помощью формул (6) и (9) можно найти аналитический вид для вспомогательных величин U_n (и, следовательно, P_n). Например, в случае молекулярного провода с двумя центрами локализации электрона (рис. 1,а) имеем

$$J = \frac{\chi_L \chi_{-R} \kappa_1 - \chi_{-L} \chi_R \kappa_2}{\chi_{-L} \chi_{-R} + \chi_{-L} \kappa_2 + \chi_{-R} \kappa_1}; \quad (10)$$

$$U_1 = \frac{\chi_L \chi_{-R} + (\chi_L + \chi_R) \kappa_2}{\chi_{-L} \chi_{-R} + \chi_{-L} \kappa_2 + \chi_{-R} \kappa_1}; \quad (11)$$

$$U_2 = \frac{\chi_{-L} \chi_R + (\chi_L + \chi_R) \kappa_1}{\chi_{-L} \chi_{-R} + \chi_{-L} \kappa_2 + \chi_{-R} \kappa_1}.$$

Приведем также аналитические выражения для регулярного молекулярного провода, когда

$$\alpha = g_1 = g_2 = \dots = g_{N-1}, \\ \beta = \gamma \alpha = r_2 = r_3 = \dots = r_N. \quad (12)$$

Здесь отношение обратной и прямой скоростей перескока электрона между соседними единицами провода

$$\gamma = \exp(-eVc/lk_B T) \quad (13)$$

выражается через падение потенциала на длине прыжка, равной c . Общее же падение потенциала на всей длине молекулярного провода $l = 2\delta + (N-1)c$ (см. рис. 1,б) равно V . С учетом соотношений (12) и (13) получаем

$$J = \frac{\xi \chi_L \zeta_L [1 - \exp(-eV/k_B T)]}{\xi(1 - \gamma^{N-1}) + \zeta_L (\xi + \gamma^{N-1})(1 - \gamma)}; \quad (14)$$

$$U_n = \frac{\chi_L}{\chi_{-L}} \times \\ \times \frac{\xi(1 - \gamma^{N-n}) + \lambda \gamma^{N-n-1} [\xi(1 - \gamma^{n-1}) + \zeta_L (1 + \xi)(1 - \gamma)]}{\xi(1 - \gamma^{N-1}) + \zeta_L (\xi + \gamma^{N-1})(1 - \gamma)}, \quad (15)$$

где введены отношения скоростей

$$\zeta_L \equiv \alpha / \chi_{-L}, \quad \xi \equiv \chi_L / \chi_R \quad (16)$$

и параметр

$$\lambda = \exp(-2eV\delta/lk_B T). \quad (17)$$

Общих формул (6)–(9), а также их частных аналитических формул (10), (11) (для провода с двумя центрами локализации электрона) и (14)–(16) (для провода с N идентичными центрами локализации) достаточно, чтобы проводить количественный анализ зависимости $I(h)$ для различных частных случаев. Необходимо только задать тип парамагнитных ионов, входящих в центры локализации электрона $n = 1, 2, \dots, N$, а затем определить зависимость скоростей перескока электрона от магнитного поля h .

3. Спиновая зависимость скоростей перехода

В реальных системах электронная конфигурация парамагнитного иона и его электронные термы

формируются совместным действием внутреннего обменного и спин-орбитального взаимодействий при учете кристаллического поля, действующего на электроны [31,32]. В настоящей работе ограничимся рассмотрением ЭТ процессов при участии парамагнитных ионов группы железа с «замороженными» орбитальными моментами в основном электронном состоянии. В этом случае спин-орбитальное взаимодействие невелико, и поэтому величина спина иона S и его проекция M на направление приложенного магнитного поля \mathbf{h} являются хорошими квантовыми числами. Кроме того, будем считать, что если парамагнитный ион находится в основном электронном состоянии, то при присоединении дополнительного электрона спин иона становится равным $S' = S - 1/2$. Такое уменьшение величины спина справедливо для ионов, у которых число электронов на незаполненной $3d$ -оболочке равно или превышает число одноэлектронных $3d$ -состояний. Например, основные состояния ионов Mn^{2+} (Fe^{3+}) и Ni^{3+} имеют электронные конфигурации $t_{2g}^3 e_g^2$ и $t_{2g}^6 e_g^2$ с соответствующими спинами $S = 5/2$ и $S = 1$ [31,32]. (Символы t_{2g} и e_g обозначают одноэлектронные состояния в октаэдрическом кристаллическом поле.) Захват дополнительного электрона трансформирует исходные электронные конфигурации в конфигурации $t_{2g}^4 e_g^2$ и $t_{2g}^6 e_g^3$ со спинами $S' = 2$ и $S' = 1/2$ соответственно. Именно уменьшение величины спина иона и приводит, как показано ниже, к специфическим ЭТ эффектам (см. также работы [25–27]).

Рассмотрим туннельный прыжковый механизм ЭТ вдоль молекулярного провода в условиях, когда терминальные группы провода l и N отделены от электродов специальными немагнитными структурами B_1, B_2 , а парамагнитные ионы провода связаны друг с другом через немагнитные мостиковые группы B . При этом прыжки электрона между центрами его локализации на проводе и обменная спин-спиновая связь между ионами осуществляются по суперобменному механизму. Энергией этой обменной, а также спиновой диполь-дипольной межсионной связью будем пренебрегать по сравнению с энергией зеemanовского расщепления и энергией одноионной спиновой анизотропии. Таким образом, рассмотрим модель одинаковых невзаимодействующих магнитных центров, в которой спиновые состояния каждого n -го парамагнитного иона задаются либо квантовыми числами $S_n = S, M_n = -S, \dots, +S$ (если ион не содержит дополнительного электрона), либо $S'_n = S - 1/2, M'_n = -(S - 1/2), \dots, (S - 1/2)$ (если ион захватил транспортируемый электрон). Учи-

тывая спин-орбитальную связь энергией аксиальной одноионной анизотропии $K(S_z^2)$ [31,32] и обозначая символом «0» энергию иона в отсутствие дополнительного электрона, представим энергию n -го парамагнитного иона в обоих случаях соответственно как

$$\begin{aligned} \varepsilon_n^0 &= E_{n\{v_n\}}^0 + E_n^{0\text{mag}}(M_n), \\ E_n^{0\text{mag}}(M_n) &= -\mu_B g h M_n + K^0 M_n^2, \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_n &= E_{n\{v'_n\}} + E_n^{\text{mag}}(M'_n), \\ E_n^{\text{mag}}(M'_n) &= -\mu_B g h M'_n + K(M'_n)^2, \end{aligned} \quad (19)$$

где $E_{n\{v_n\}}^0$ и $E_{n\{v'_n\}}$ — колебательные энергии термов n -го центра, а $E_n^{0\text{mag}}(M_n)$ и $E_n^{\text{mag}}(M'_n)$ — магнитные энергии парамагнитного иона в этом центре при учете аксиальной одноионной анизотропии. Для ионов с «замороженным» орбитальным моментом параметр анизотропии K^0 мал (порядка 10^{-2} см^{-1} [32]). Если же ион захватывает дополнительный электрон, то происходит частичное «размораживание» орбитального момента и константа одноионной анизотропии K возрастает на несколько порядков, достигая величины $0,1\text{--}1 \text{ см}^{-1}$ [29,30]. Поэтому при расчете скоростей переходов достаточно учитывать энергию одноионной анизотропии только для ионов с избыточным электроном.

Для вычисления матричных элементов перехода, входящих в общее выражение для скорости (1), будем использовать приближение Кондона, согласно которому электронные и вибрационные состояния разделяются, так что

$$\begin{aligned} \langle m(\{M\}\{v\}) | \hat{V} | n(\{M\}\{v\}) \rangle &\approx \langle \{v'_m\} | \{v_m\} \rangle \langle \{v_n\} | \{v'_n\} \rangle \times \\ &\times \langle (S'_m M'_m)(S_n M_n) | \hat{V} | (S'_n M'_n)(S_m M_m) \rangle, \end{aligned} \quad (20)$$

где $\langle \{v'_m\} | \{v_m\} \rangle$ — интеграл перекрытия между вибрационными состояниями m -го центра, когда центр содержит ($\{v'_m\}$) или не содержит ($\{v_m\}$) избыточный электрон. Зависимость от спинового состояния центров определяется вторым, чисто электронным, матричным элементом выражения (20). В работах [25,26] показано, что в случае, когда спин иона и его проекция являются хорошими квантовыми числами, вычисление матричного элемента $\langle (S'_m M'_m)(S_n M_n) | \hat{V} | (S'_n M'_n)(S_m M_m) \rangle$ можно проводить, используя метод $6j$ -символов [33]. Пусть S_{mn} и M_{mn} — суммарный спин и суммарная проекция двух центров, тогда, следуя [26], получаем

$$\begin{aligned} & \langle (S'_m M'_m)(S_n M_n) | \hat{V} | (S'_n M'_n)(S_m M_m) \rangle = \\ & = V_{mn} \Phi(S'_m M'_m; S_n M_n | S'_n M'_n; S_m M_m), \quad (21) \end{aligned}$$

где V_{mn} — приведенный матричный элемент, который не зависит от спинового состояния пары ионов. Эта зависимость сосредоточена в спиновом факторе

$$\begin{aligned} & \Phi(S'_m M'_m; S_n M_n | S'_n M'_n; S_m M_m) = \\ & = \sum_{S_{mn} M_{mn}} C_{S'_m M'_m S_n M_n}^{S_{mn} M_{mn}} C_{S_m M_m S'_n M'_n}^{S_{mn} M_{mn}} \delta_{M_{mn}, M'_m + M_n} \times \\ & \quad \times \delta_{M_{mn}, M'_n + M_m} (-1)^{S_m + S_n + S'_m + S'_n} \times \\ & \quad \times \sqrt{(2S'_n + 1)(2S'_m + 1)} \begin{Bmatrix} S_m & 1/2 & S'_m \\ S_n & S_{mn} & S'_n \end{Bmatrix}, \quad (22) \end{aligned}$$

где $C_{J_1 M_1 J_2 M_2}^{JM}$ и $\{\dots\}$ — коэффициенты Клебша–Гордона и $6j$ -символы соответственно [33].

Сведение матричного элемента перехода (21) к произведению пространственных и спиновых факторов позволяет существенно упростить выражение (1). При этом заметим, что так как энергия парамагнитного иона представляет собой сумму колебательной и магнитной энергий (см. выражения (18) и (19)), то общий статистический вес (2) можно представить как произведение статистических весов для вибрационных состояний

$$\begin{aligned} W_n^{0\text{vib}}(\{v_n\}) &= (Z_n^{0\text{vib}})^{-1} \exp(-E_{n\{v_n\}}^0/k_B T), \\ (Z_n^{0\text{vib}})^{-1} &= \sum_{\{v_n\}} (-E_{n\{v_n\}}^0/k_B T); \quad (23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_n^{\text{vib}}(E_{n\{v'_n\}}) &= (Z_n^{\text{vib}})^{-1} \exp(-E_{n\{v'_n\}}/k_B T), \\ (Z_n^{\text{vib}})^{-1} &= \sum_{\{v'_n\}} (-E_{n\{v'_n\}}/k_B T) \quad (24) \end{aligned}$$

и статистических весов для магнитных состояний

$$\begin{aligned} W_n^{0\text{mag}}(E^{0\text{mag}}(M_n)) &= (Z_n^{0\text{mag}})^{-1} \times \\ & \times \exp[-E^{0\text{mag}}(M_n)/k_B T], \quad (25) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Z_n^{0\text{mag}})^{-1} &= \sum_{M_n=-S}^S \exp[-E^{0\text{mag}}(M_n)/k_B T]; \\ W_n^{\text{mag}}(E^{\text{mag}}(M'_n)) &= (Z_n^{\text{mag}})^{-1} \times \\ & \times \exp[-E^{\text{mag}}(M'_n)/k_B T], \quad (26) \\ (Z_n^{\text{mag}})^{-1} &= \sum_{M'_n=-S'}^{S'} \exp[-E^{0\text{mag}}(M_n)/k_B T]. \end{aligned}$$

В отсутствие спин-спиновых взаимодействий магнитная энергия иона даже для сильных магнитных полей ($h \approx 5$ Тл) не превышает нескольких обратных сантиметров, и поэтому в δ -функции выражения (1) магнитной энергией можно пренебречь по сравнению с колебательной энергией термина. Как следствие, скорость перехода $\kappa_{n \rightarrow m}(h)$ сводится к произведению двух факторов: $\kappa_{n \rightarrow m}(h) = Q_{n \rightarrow m} F_{nm}(h)$, причем первый из них не зависит от магнитного поля h .

В рассматриваемой прыжковой модели формирования тока через регулярный молекулярный провод достаточно выяснить зависимость от магнитного поля только скоростей перехода α и $\chi_{L(R)}$. Скорости перехода β и $\chi_{-L(-R)}$ связаны с указанными выше скоростями соотношениями (13) и

$$\begin{aligned} \chi_{L(R)} &= (Z_{1(N)}^{\text{vib}}/Z_{1(N)}^{0\text{vib}}) \times \\ & \times \exp[-\Delta E_{L(R)}/k_B T] \chi_{-L(-R)}. \quad (27) \end{aligned}$$

В (27) величины

$$\Delta E_L = \Delta E_0 - eV\delta/l \equiv e(V_{\text{res}} - V)\delta/l < 0$$

и

$$\Delta E_R = \Delta E_0 + eV\delta/l \equiv e(V_{\text{res}} + V)\delta/l > 0$$

определяют энергетическую щель между ближайшими уровнями энергии электрона, локализованного на левом и правом терминальных центрах провода, и уровнем Ферми соответствующего электрода (см. рис. 2). Здесь $\Delta E_0 = E_{1\{v'_1=0\}} - E_{1\{v_1=0\}}^0 - E_F = E_{N\{v'_N=0\}} - E_{N\{v_N=0\}}^0 - E_F$ есть энергетическая щель в отсутствие разности потенциалов V . Так как рассматриваются туннельные переходы при низких температурах, то предполагается, что энергетические щели $|\Delta E_L|$ и ΔE_R намного превосходят величину тепловой энергии $k_B T$. (Поскольку для наблюдения магнитных эффектов магнитная энергия иона не должна превосходить тепловую энергию, при определении щелей ΔE_L и ΔE_R была опущена малая магнитная энергия.)

Скорость χ_L представляет собой сумму парциальных скоростей $\chi_{Lk\sigma}$ перехода электрона с электрода L на левую терминальную группу l , когда электрон на электроде имеет проекцию спина σ и волновой вектор \mathbf{k} . Это означает, что в матричном элементе (21) необходимо положить $n = L\mathbf{k}$, $m=1$, $S'_n = 1/2$, $M'_n = \sigma$, $S_m = S$, $M_m = M_1$, $S'_m = S - 1/2$, $M'_m = M'_1$, $S_n = 0$, $M_n = 0$, а суммирование в (22) проводить при фиксированном значении $S_{mn} = S - 1/2$ с учетом того, что $M_{mn} = M_1 + \sigma = M'_1$. В результате получаем

$$\chi_{Lk} \equiv \kappa_{Lk \rightarrow 1} = Q_{Lk} F_L(h), \quad (28)$$

где

$$Q_{Lk} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_1, v'_1} |\langle \{v'_1\} | \{v_1\} \rangle|^2 W_1^{0vib}(\{v'_1\}) \times \\ \times n_F(E_{Lk} - eV \delta/l) [E_{Lk} + E_{\{v_1\}}^0 - E_{\{v'_1\}}] \quad (29)$$

($n_F(E) = [\exp((E - E_F)/k_B T)]^{-1}$ — функция распределения Ферми) и

$$F_L(h) = \sum \eta_\sigma, \quad (30)$$

$$\eta_\sigma = \sum_{M_1=-S}^S W_1^{0mag}(E^{0mag}(M_1)) \left| C_{SM_1(1/2)\sigma}^{(S-1/2)M_1+\sigma} \right|^2.$$

При получении (30) было учтено, что $C_{JM00}^{JM} = 1$. Заметим, что в спин-независимый фактор (29) входит только один интеграл наложения колебательных функций $\langle \{v'_1\} | \{v_1\} \rangle$, так как в рассматриваемом переходе электрона участвует один центр локализации электрона. Структура спин-зависимого фактора (30) отражает тот факт, что заселенность электроном k -го состояния зоны проводимости в рассматриваемых внешних магнитных полях практически не зависит от проекции спина электрона. Это обусловлено малостью магнитной энергии $\mu_B gh$ по сравнению с энергией Ферми E_F [26].

Для нахождения спиновой зависимости скорости α необходимо учесть, что перекрытие электронных волновых функций магнитных ионов n и $m = n + 1$ осуществляется через немагнитный мостик В (рис. 1), т.е. перескок электрона происходит по суперобменному механизму [11,26,27]. Это означает, что электрон виртуальным образом переходит от парамагнитного иона n на ближайший немагнитный лиганд l_1 , от лиганда l_1 на следующий немагнитный лиганд l_2 и т. д., пока не произойдет переход электрона от лиганда l_r на парамагнитный ион $m = n + 1$ (на рис. 1 лиганды не показаны). Для нахождения зависимости соответствующего электронного матричного элемента V_{mn} от спинового состояния парамагнитных ионов заметим, что при малой величине матричных элементов указанных переходов $V_{l_1 n}$, $V_{l_2 l_1}$, $V_{l_3 l_2}$, ..., $V_{m l_r}$ (по сравнению с разностью энергии ΔE_{l_j} электрона, находящегося на любом l_j -м лиганде и парамагнитном ионе) суперобменная связь приводит к выражению

$$V_{mn} = V_{m l_r} V_{l_1 n} \prod_{j=2}^r V_{l_j l_{j-1}} / \Delta E_{l_j}.$$

Все матричные элементы перехода электрона между лигандами являются спин-независимыми величинами. От спинового состояния ионов зависят только матричные элементы $V_{m l_r}$ и $V_{l_1 n}$, и эта зависимость легко находится по формулам (21), (22). При этом структура матричного элемента $V_{m l_r}$ идентична χ_{Lk} , если заменить Lk на l_r , а 1 на m . Для нахождения матричного элемента $V_{l_1 n}$ в (21) и (22) необходимо положить $m = l_1$ и учесть, что $S'_n = S - 1/2$, $M'_n = \sigma + M_n$, $S'_m = S_{l_1} = 0$, $M'_m = M_{l_1} = 0$, $S'_m = S'_{l_1} = 1/2$, $M'_m = M'_{l_1} = \sigma$, $S_n = S$, $S_{mn} = S - 1/2$, $M_{mn} = M_n + \sigma = M'_n$. Таким образом, находим (при $m = n + 1$)

$$\alpha \equiv \kappa_{n \rightarrow m} = Q_{n \rightarrow m} F_S(h), \quad (31)$$

где

$$Q_{n \rightarrow m} = |V_{nm}^0|^2 \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{v_n, v'_n} \sum_{v_m, v'_m} |\langle \{v'_n\} | \{v_n\} \rangle|^2 \times \\ \times |\langle \{v_m\} | \{v'_m\} \rangle|^2 W_n^{0vib}(\{v_n\}) W_m^{vib}(\{v'_m\}) \times \\ \times \delta [E_{n\{v'_n\}} + E_{m\{v_m\}}^0 - E_{n\{v_n\}}^0 - E_{m\{v'_m\}}]; \quad (32)$$

$$F_S(h) = \sum_{\sigma} \sum_{M'_n=-S'}^{S'} \sum_{M_m=-S}^S W_n^{mag} \times$$

$$(E^{mag}(M'_n)) W_m^{0mag}(E^{0mag}(M_m)) \times$$

$$\times \left| C_{SM'_n(1/2)\sigma}^{(S-1/2)M'_n} C_{SM_m(1/2)\sigma}^{(S-1/2)M'_m} \right|^2 \delta_{M'_n, M_n+\sigma} \delta_{M'_m, M_m+\sigma}. \quad (33)$$

4. Зависимость тока от магнитного поля

Проиллюстрируем общие теоретические результаты на частных примерах.

4.1. Один парамагнитный ион в молекулярной цепи

Пусть молекулярный провод содержит один центр локализации электрона с парамагнитным ионом, имеющим спин S . Это означает, что за формирование межэлектродного тока (7) ответственны только скорости χ_L , χ_{-L} , χ_R и χ_{-R} .

Соответствующий стационарный ток I и стационарная заселенность парамагнитного иона P_1 определяются выражениями

$$J = \frac{\chi_L \chi_{-R} [1 - \exp(-eV/k_B T)]}{\chi_{-L} + \chi_{-R} + \chi_L + \chi_R}, \quad (34)$$

$$P_1 = \frac{\chi_L + \chi_R}{\chi_{-L} + \chi_{-R} + \chi_L + \chi_R}.$$

Согласно соотношениям (27) и условиям $\Delta E_L < 0$, $\Delta E_R > 0$ (см. рис. 2), выполняются неравенства $\chi_L \gg \chi_{-L}, \chi_R$ и $\chi_R \ll \chi_{-R}$. При этом заселенность парамагнитного иона транспортируемым электроном $P_1 \approx \chi_L / (\chi_L + \chi_{-R})$ может быть и малой, и большой. Рассмотрим конкретную ситуацию, когда при низкой температуре $\exp(-eV/k_B T) \approx 0$, а лимитирующей стадией транспортного процесса является уход электрона с парамагнитного иона на электрод R , так что $\chi_L \gg \chi_{-R}$. Тогда $P_1 \approx 1$ и выражение для тока выглядит как $I = e\chi_{-R} = e\sum_{\mathbf{k}\sigma} \chi_{-R\mathbf{k}\sigma}$. Парциальная скорость прыжка электрона с парамагнитного центра на правый электрод $\chi_{-R\mathbf{k}\sigma}$ вычисляется так же, как и скорость $\chi_{L\mathbf{k}\sigma}$. Поэтому $\chi_{-R\mathbf{k}} = Q_{-R\mathbf{k}} F_{-R}(h)$, где $Q_{-R\mathbf{k}}$ определяется формулой (29), в которой распределения $W_1^{0\text{vib}}(\{v_1'\})$ и $n_F(E_{L\mathbf{k}} - eV\delta/l)$ заменены на $W_1^{\text{vib}}(\{v_1'\})$ и $1 - n_F(E_{R\mathbf{k}})$ соответственно. От спинового состояния иона зависит фактор $F_{-R}(h) = \sum_{\sigma} \eta_{\sigma}(h)$, где

$$\eta_{\sigma}(h) = \sum_{M_1'=(S-1/2)}^{S-1/2} W_1^{\text{mag}} \times$$

$$\times (E^{\text{mag}}(M_1')) \left| C_{S(M_1'-1/2)(1/2)\sigma}^{(S-1/2)M_1'} \right|^2. \quad (35)$$

С введением величины (35) межэлектродный ток можно представить как

$$I = \sum_{\sigma} I_{\sigma}, \quad I_{\sigma} = I_0 \eta_{\sigma}(h), \quad (36)$$

где $I_0 \equiv e\sum_{\mathbf{k}} Q_{-R\mathbf{k}}$ — не зависящий от магнитного поля фактор. На рис. 3 представлено характерное ступенчатое поведение η_{σ} и, следовательно, низкотемпературного тока I_{σ} в зависимости от величины магнитного поля. Отметим, что после прохождения молекулярного провода ток становится спинопolarизованным. Наличие ступенек (плато) можно объяснить следующим образом. При низкой температуре заселяется только нижайший уровень энергии парамагнитного иона. В отсутствие одноионной анизотропии и $h \neq 0$ этому уровню соответствует проекция спина иона $M_1' = -(S-1/2)$. Однако при наличии анизотропии, в условиях, когда $K > 0$, существует конкуренция между зеемановской энергией $\mu_B g h M_1'$ и энергией анизотропии $K(M_1')^2$. Поэтому минимальные значения общей магнитной энергии иона (19) будут зависеть от величины магнитного поля h . Этим минимальным значениям соответствуют

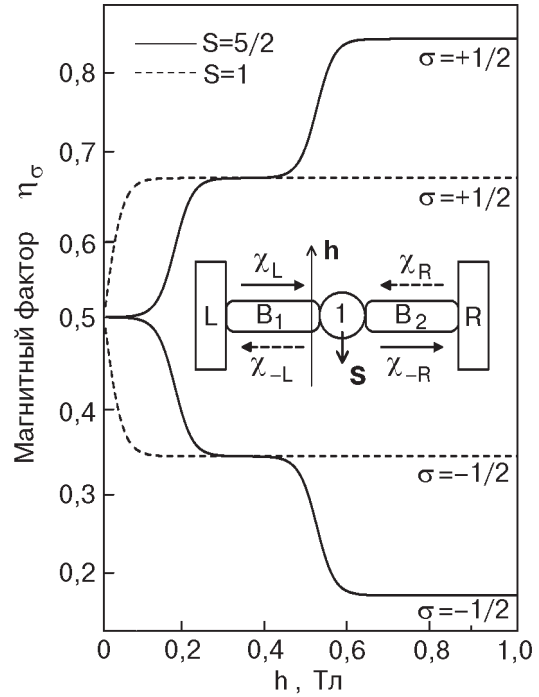


Рис. 3. Зависимость низкотемпературного межэлектродного тока $I_{\sigma} = I_0 \eta_{\sigma}(h)$ от величины магнитного поля h при одном парамагнитном центре в условиях $\chi_L \gg \chi_{-L}, \chi_R$ и $\chi_R \ll \chi_{-R}$. Формирование тока лимитируется скоростью χ_{-R} . Наблюдается сильная поляризация тока, выходящего из провода. Расчет η_{σ} по формуле (35) при $K = 0,8 \text{ см}^{-1}$.

отрицательные значения проекций спина, заключенные в интервале

$$-1/2 \geq M_1' \geq -(S-1/2). \quad (37)$$

Изменение минимального значения происходит при условии $E^{\text{mag}}(M_1') = E^{\text{mag}}(M_1' - 1)$, которое и определяет магнитные поля переключения

$$h_0(M_1') = K(1 - 2M_1') / \mu_B g \quad (38)$$

между соседними плато. Спиновая поляризация определяется величинами $\eta_{+1/2}(h)$ и $\eta_{-1/2}(h)$. В магнитных полях, превышающих поле насыщения $h_{0s} = h_0(M_1' = -S + 1/2)$, из выражения (35) следует, что $\eta_{+1/2}(h) = 2S/(2S+1)$ и $\eta_{-1/2}(h) = 1/(2S+1)$. Поэтому в выходящем из молекулярного провода токе число электронов с проекцией спина $\sigma = +1/2$ превосходит число электронов с проекцией спина $\sigma = -1/2$ в $2S$ раз. Это означает, что, например, при $S = 5/2$ (ионы Mn^{2+} и Fe^{3+}) доля электронов с $\sigma = +1/2$ составляет около 83 %.

4.2. Два центра локализации транспортируемого электрона в молекулярном проводе

При наличии двух центров локализации электрона (рис. 1, *a*) поток частиц определяется формулой (10). Ввиду удаленности центров 1 и 2 падение электрического потенциала на длине s достаточно большое по сравнению с тепловой энергией $k_B T$. Поэтому скорость κ_1 перехода электрона от центра 1 на центр 2 намного превосходит скорость обратного перехода κ_2 . Как следствие, при учете неравенства $\kappa_1 \gg \kappa_2$ выражение (10) сводится к

$$J \approx \frac{\chi_L \kappa_1}{\chi_{-L} + \kappa_1}, \quad (39)$$

тогда как

$$U_1 = \frac{\chi_L}{\kappa_1 + \chi_{-L}}, \quad U_2 = \frac{\chi_L}{\chi_{-R}} \frac{\kappa_1}{\kappa_1 + \chi_{-L}}. \quad (40)$$

При низких температурах скорость χ_{-L} мала по сравнению с χ_L . Она может быть мала и по сравнению со скоростью прыжка κ_1 . В этом случае ток (7) в соответствии с формулами (8), (39) и (40) можно записать в виде

$$I = e\chi_L \frac{1}{1 + \chi_L/\kappa_1} \frac{1}{1 + \chi_L/\chi_{-R}} \approx \begin{cases} \frac{e\kappa_1}{1 + \chi_L/\chi_{-R}}, & (\chi_L \gg \kappa_1), \\ \frac{e\chi_L}{1 + \chi_L/\chi_{-R}}, & (\kappa_1 \gg \chi_L). \end{cases} \quad (41)$$

Дистанционный характер суперобменного прыжка между центрами 1 и 2 приводит к малой величине скорости κ_1 , которая может быть много меньше скорости χ_L . Поэтому в случае большого расстояния между центрами 1 и 2 следует ожидать выполнения неравенства $\chi_L \gg \kappa_1$. Если мостик B_1 длиннее мостика B_2 , то можно ожидать и выполнения неравенства $\chi_L \ll \chi_{-R}$, что приводит к простому выражению для тока:

$$I = e\kappa_1 = I_0 \eta(h). \quad (42)$$

В выражении (42) зависящий от магнитного поля фактор $\eta(h)$ определяется спиновым состоянием центров 1 и 2. Аналитический вид компоненты $I_0 = e\alpha_0$, не зависящей от магнитного поля, определяется скоростью α_0 , которая дается выражением (32) при $n = 1$ и $m = 2$.

Ток между немагнитным и парамагнитным центрами. Пусть из двух центров локализации электрона только центр 2 содержит парамагнитный ион. Тогда $\eta(h) = \sum_{\sigma} \eta_{\sigma}(h)$, где

$$\eta_{\sigma}(h) = W_1(\sigma) \sum_{M_1=-S}^S W_2^{0\text{mag}} \times \times (E^{\text{mag}}(M_2)) \left| C_{SM_1(1/2)\sigma}^{(S-1/2)M_1+\sigma} \right|^2. \quad (43)$$

Здесь величина

$W_1(\sigma) = \exp(-\mu_B gh/k_B T) / \sum_{\sigma} \exp(-\mu_B gh/k_B T)$ определяет вес спинового состояния избыточного электрона, поступающего на немагнитный центр 1 от электрода L . Используя распределение (25) и подставляя в (43) явный вид коэффициентов Клебша–Гордона [33], получаем

$$\eta_{\pm 1/2}(h) = W_1(\pm 1/2) \frac{S}{2S+1} \times \times (1 \pm B_S(\mu_B ghS/k_B T)), \quad (44)$$

где

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \text{cth}\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2S} \text{cth}\left(\frac{x}{2S}\right)$$

есть функция Бриллюэна. (При получении аналитической формы (44) было положено $K^0 \approx 0$, так как для ионов с «замороженным» орбитальным моментом энергия магнитной анизотропии, как было отмечено выше, мала.) Из формулы (44) следует, что в сильных магнитных полях, когда $\exp(-\mu_B gh/k_B T) \ll 1$, происходит полная блокировка межэлектродного тока. Этот эффект физически можно объяснить тем, что в сильном магнитном поле и при низкой температуре остаются заполненными только состояния с минимальными проекциями спина как для электрона на немагнитном центре ($\sigma = -1/2$), так и для парамагнитного иона ($M_1 = -S$). Учитывая, что при переносе электрона на центр 2 суммарная проекция спина $M'_1 = M_1 + \sigma$ сохраняется, с необходимостью получаем $M'_1 = -(S+1/2)$. Однако для рассматриваемого нами типа парамагнитных ионов захват ионом дополнительного электрона обязательно уменьшает суммарный спин иона, поэтому возможна реализация только минимальной суммарной проекции спина, равной $M'_1 = -(S-1/2)$, но никак не $M'_1 = -(S+1/2)$, т.е. возникает спиновый запрет на перенос электрона в сильном магнитном поле. Математически это следует из того, что $B_S(x) \rightarrow 0$ при $x \rightarrow 0$. Рисунок 4 иллюстрирует появление блокировки тока с увеличением магнитного поля.

Если парамагнитный ион содержит только центр 1, то магнитная составляющая тока $\eta_{\sigma}(h)$ определяется найденным выше выражением (35).

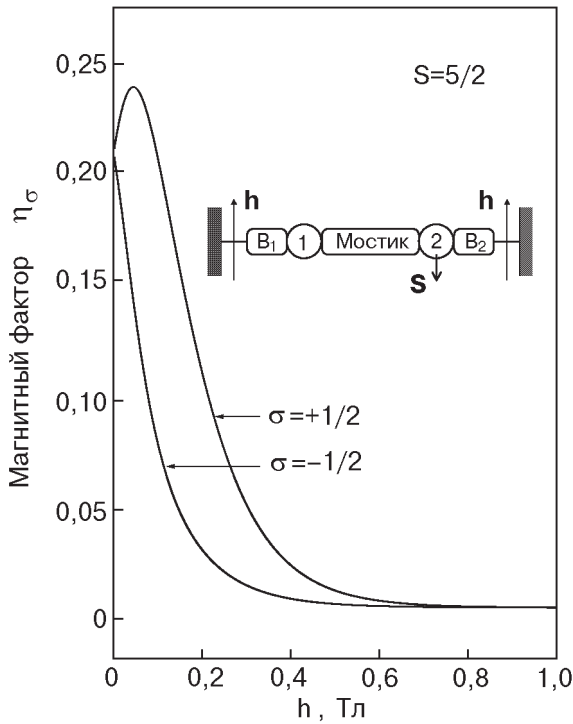


Рис. 4. Блокировка тока магнитным полем в условиях, когда молекулярный провод содержит два центра локализации электрона, а лимитирующей стадией формирования тока является прыжок электрона от немагнитного центра 1 на центр 2, содержащий парамагнитный ион. Расчет η_σ по формуле (43) при $K^0 = 0$.

Отличие заключается в том, что несмотря на то, что электроны поступают на центр 2 спин-поляризованными в пропорции $\eta_{+1/2}(h)/\eta_{-1/2}(h)$, быстрая спиновая релаксация на центре 2 устраняет эту поляризацию, сводя ее к стандартной бoльцмановской в пропорции $W_2(+1/2)/W_1(-1/2)$.

Ток между двумя парамагнитными центрами. Пусть оба центра содержат одинаковые парамагнитные ионы, причем действующие на парамагнитные ионы магнитные поля \mathbf{h}_1 и \mathbf{h}_2 могут иметь одинаковые или разные направления. Тогда фактор, определяющий зависимость межэлектродного тока (42) от магнитного поля, выглядит как

$$\eta(h) = \sum_{M_1, M'_1, M_2, M'_2} W_1^{\text{mag}}(E^{\text{mag}}(M'_1)) \times W_2^{\text{mag}}(E^{\text{mag}}(M_2)) |F(M_1, M'_2; M'_1, M_2)|^2, \quad (45)$$

где

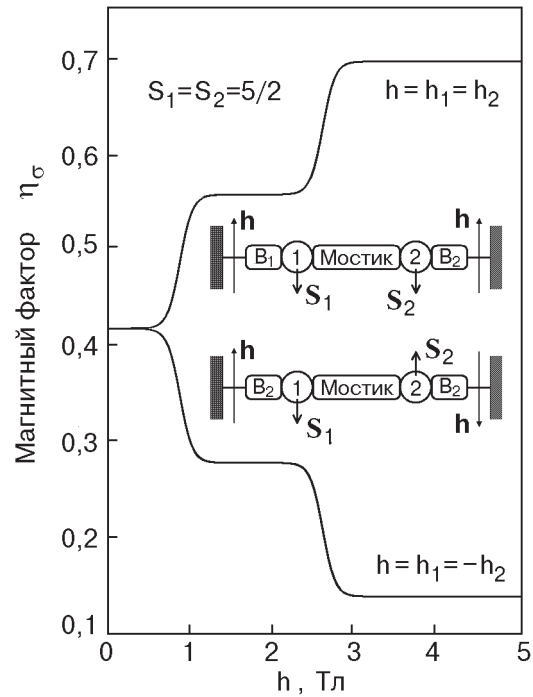


Рис. 5. Регулирование тока магнитным полем в условиях, когда молекулярный провод содержит два центра с одинаковыми парамагнитными ионами, а лимитирующей стадией формирования тока является прыжок электрона от центра 1 на центр 2. Изменение направления магнитного поля, действующего на парамагнитный ион 2, приводит к резкому падению величины тока. Расчет η_σ по формулам (45) и (46) при $K^0 = 0$, $K = 0,8 \text{ см}^{-1}$.

$$F(M_1, M'_2; M'_1, M_2) = \sum_{\sigma} C_{(1/2)\sigma S M_2}^{(S-1/2)M'_2} C_{(1/2)\sigma S M_1}^{(S-1/2)M'_1} \delta_{\sigma+M_1, M'_1} \delta_{\sigma+M_2, M'_2}. \quad (46)$$

На рис. 5 показано ступенчатое поведение магнитной составляющей тока, определяющей межэлектродный ток, в зависимости от силы поля h , обусловленное наличием одноионной анизотропии иона, который захватывает избыточный электрон в процессе ЭТ через молекулярную цепь. Поскольку в отсутствие избыточного электрона одноионная анизотропия слаба ($K \gg K^0$), поля переключения плато определяются выражениями (37) и (38). Особое внимание следует обратить на резкое уменьшение тока с увеличением магнитного поля, когда действующие на магнитные ионы локальные магнитные поля имеют различное направление. В условиях насыщения, когда $h > h_{0s} = h_0$ ($M'_1 = -S + 1/2$), аналитические выражения для магнитных факторов имеют вид

$$\eta(h) = \frac{(2S)^2}{(2S+1)^2}, \quad (\mathbf{h}_1 \uparrow \uparrow \mathbf{h}_2)$$

$$\eta(h) = \frac{2S}{(2S+1)^2}, \quad (\mathbf{h}_1 \uparrow \downarrow \mathbf{h}_2), \quad (47)$$

и, таким образом, при изменении направления магнитного поля ток уменьшается в $2S$ раз.

4.3. N парамагнитных центров локализации электрона

Найденные выше общие выражения (6)–(15) позволяют исследовать различные случаи формирования межэлектродного тока, проходящего через молекулярную цепь. Рассмотрим режим одностороннего ЭТ, когда ток формируют прыжки электрона слева направо, т.е. когда

$$\chi_{-L} = r_2 = r_3 = \dots = r_N = \chi_R = 0. \quad (48)$$

Подобная ситуация реализуется, когда $V > V_{\text{res}}$. При условии (48) поток (9) задается простым выражением $J \approx \chi_L$, тогда как $U_n \cong \chi_a/g_n$, ($n = 1, 2, \dots, N-1$) и $U_N \cong \chi_L/\chi_{-R}$. При этом ток (7) приобретает вид

$$I \approx e\chi_L \frac{1}{1 + \chi_L/\chi_{-R}} \prod_{n=1}^{N-1} \frac{1}{1 + \chi_L/g_n}. \quad (49)$$

В отличие от провода с двумя центрами, где длина мостика между центрами считалась большой, для провода с $N > 2$ расстояния между центрами локализации электрона могут быть меньше расстояний между электродами и соответствующими терминальными группами. В этом случае возможно выполнение неравенства $\chi_L \ll g_n$, означающего, что лимитирующей стадией межэлектродного ЭТ процесса являются прыжки электрона с электрода L на терминальный центр 1 и с терминального центра N на электрод R . Соответствующее выражение (49) для тока сводится к $I \approx e\chi_L\chi_{-R} / (\chi_L + \chi_{-R})$. Пусть мостик B_2 короче чем B_1 , так что $\chi_L \ll \chi_{-R}$. Тогда ток $I \approx e\chi_L = I_0 F_L(h)$, где $I_0 = e \sum_{\mathbf{k}} Q_{L\mathbf{k}}$, а не зависящая от магнитного поля величина $Q_{L\mathbf{k}}$ определена в (29). Поскольку магнитный фактор $F_L(h)$ задается выражением (30), ток можно представить в виде (36), где теперь

$$\eta_{\pm 1/2}(h) = \frac{S}{2S+1} [1 \pm B_S (\mu_B g h S / k_B T)]. \quad (50)$$

Рисунок 6 показывает, что при больших магнитных полях только электроны, поступающие с электрода L и имеющие проекцию спина

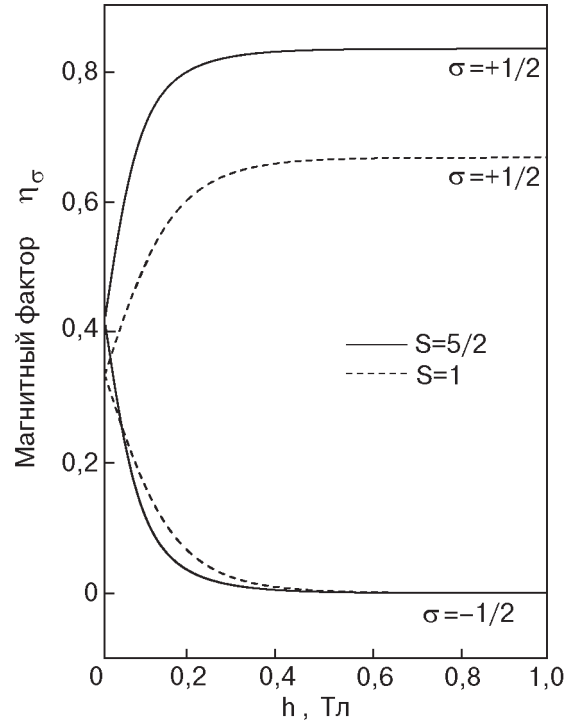


Рис. 6. Возникновение спиновой поляризации тока, выходящего из электрода R , в условиях одностороннего транспорта электронов через молекулярный провод, содержащий N центров. Лимитирующей стадией кинетического процесса является прыжок электрона с электрода R на терминальную группу 1. Расчет η_σ по формуле (50) при $K^0 = 0$.

$\sigma = +1/2$, способны захватываться терминальной группой 1. Поэтому при низкой температуре выходящий из электрода L ток сразу становится резко поляризованным.

Если формирование межэлектродного тока лимитируется прыжками электрона между центрами его локализации в проводе, то зависимость $I(h)$ носит сложный характер, что будет представлено в отдельной работе. Отметим только, что на разных участках провода спиновая поляризация тока может значительно отличаться.

Заключение

В настоящей работе рассмотрена одна из возможных схем регуляции межэлектродного тока магнитным полем в наноструктуре микродатрод–молекулярный провод–микродатрод, когда в состав молекулярного провода входят парамагнитные ионы с «замороженным» орбитальным моментом. Регуляция обусловлена действием ста-

статистического и динамического факторов. Статистический фактор определяет преимущественность веса состояния с минимально возможной проекцией спина парамагнитного иона. Динамический фактор определяет квантовую вероятность захвата транспортируемого электрона парамагнитным ионом и ухода электрона с парамагнитного иона. Вероятность захвата и ухода определяется спиновыми законами сохранения и, таким образом, возникают ограничения на осуществление перескока электрона в рассматриваемой наноструктуре. Именно спиновые законы сохранения приводят как к блокировке тока сильным магнитным полем, так и к появлению спиновой поляризации тока. В работе рассмотрена ситуация, когда спин-спиновые взаимодействия между парамагнитными ионами отсутствуют. Поэтому указанные эффекты магнитного поля могут проявляться только при низкой температуре (≈ 1 К). Эти же эффекты становятся возможными при гораздо больших температурах, если вместо отдельных парамагнитных ионов использовать обменно-связанные кластеры из нескольких парамагнитных ионов. Тогда спиновые состояния каждого иона будут формироваться в достаточно большом магнитном поле, создаваемом остальными ионами кластера. Именно на этом пути можно ожидать прогресса в области молекулярной спинтроники.

Работа выполнена в рамках Российско-Украинского проекта по нанофизике и наноэлектронике, а также программы НАНУ «Исследование фундаментальных проблем строения и свойств материи на макроскопическом и микроскопическом уровнях» (тема № 0102U002329).

1. D. Goldhaber-Gordon, M. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, and J. C. Ellenbogen, *Proc. IEEE* **85**, 521 (1997).
2. M. Reed, *Proc. IEEE*, **87**, 652 (1999).
3. A. Aviram and M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
4. *Molecular Electronics*, F. L. Carter (ed.), Marcel Dekker, New York (1982).
5. *An Introduction to Molecular Electronics*, M. C. Petty, M. R. Bryce, and D. Bloor, (eds.), Oxford University Press, New York (1995).
6. *Molecular Electronics*, M. Ratner and J. Jortner, (eds.), Blackwell Science, Oxford (1997).
7. *Molecular Electronics: Science and Technology*, A. Aviram and M. Ratner (eds.), New York Acad. Sci., New York (1998).
8. S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, and C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2530 (1997).
9. J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, *Science* **286**, 550 (1999).
10. F. Moresco, G. Meyer, and K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 672 (2001).
11. V. Mujica, A. Nitzan, Y. Mao, W. Davis, M. Kemp, A. Roitberg, and M. A. Ratner, in: *Electron Transfer: From Isolated Molecules to Biomolecules, Part Two*, J. Jortner and M. Bixon (eds.); *Adv. Chem. Phys.* **107**, 403 (1999).
12. J. Seminario, A. G. Zacarias, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 3015 (2000).
13. E. G. Petrov and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2862 (2001).
14. Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **115**, 4292 (2001).
15. L. Xing, Y. C. Chang, M. B. Salamon, D. M. Frenkel, J. Shi, and J. P. Lu, *Phys. Rev.* **B48**, 6728 (1993).
16. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
17. G. E. W. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1676 (1992).
18. P. M. Tedrow, J. E. Tkaczyk, and A. Kumar, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1746 (1986).
19. M. J. De Weert and S. M. Girvin, *Phys. Rev.* **B37**, 3428 (1988).
20. G. Baum, E. Kisker, A. H. Mahan, W. Raith, and B. Reihl, *Appl. Phys.* **14**, 149 (1977).
21. R. Fiederling, M. Klein, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp, *Nature* **402**, 787 (1999).
22. Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsuura, H. Ohno, and D. D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 (1999).
23. J. M. Kikkawa and D. D. Awschalom, *Nature*, **397**, 139 (1999).
24. I. Malajovich, J. J. Berry, N. Samarth, and D. D. Awschalom, *Nature* **411**, 770 (2001).
25. E. G. Petrov, I. S. Tolokh, and V. May, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4006 (1997).
26. E. G. Petrov, I. S. Tolokh, and V. May, *J. Chem. Phys.* **108**, 4386 (1998).
27. E. G. Petrov, I. S. Tolokh, and V. May, *J. Chem. Phys.* **109**, 9561 (1998).
28. J. P. Collman, J. T. McDevitt, G. T. Yee, C. R. Leidner, L. G. McCullough, W. A. Little, and J. B. Torrance, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83**, 4581 (1986).
29. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin (1986).
30. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York (1993).
31. В. В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова думка, Киев (1975).
32. C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill, New York (1962). (Русский перевод: К. Бальхаузен, *Введение в теорию поля лигандов*, Наука, Москва (1964)).

33. Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский, *Квантовая теория углового момента*, Наука, Москва (1976). (Англ. перевод: D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore (1988)).

Role of paramagnetic ions in formation of
low-temperature current through
a molecular wire

E. G. Petrov

The mechanism of the formation of inelastic current through a molecular wire is consi-

dered under the conditions of a strong transferred electrons interaction as well as under fast vibrational and spin relaxation within each center of electron localization in the wire. Paramagnetic ions embedded at the electron localization centers are supposed to have «frozen» angular momenta. It is shown that these ions are able not only to form a spin-polarized current but to block this current as well.