

Molekulární elektronika a rezonanční elektronový rozptyl

Martin Čížek, Ústav teoretické fyziky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy, V Holešovičkách 2, 180 00 Praha

Tento článek stručně shrnuje nedávné pokroky dosažené jak v experimentální tak v teoretické oblasti při studiu průchodu proudu skrze molekulární můstek. Soustředíme se především na úlohu vibračních stupňů volnosti při průchodu proudu molekulami. Podrobněji se věnujeme teoretickým výsledkům, které jsme v této oblasti získali použitím metod vyvinutých původně pro studium vibrační excitace molekul při srážkách elektronů s molekulami v plynné fázi.

ÚVOD

V současné době jsme svědky překotného pokroku v oblasti tzv. nanotechnologií, tj. ve vývoji materiálů nebo zařízení jejichž prostorová struktura je kontrolována s přesností řádu nanometru. Špičková pracoviště jsou dokonce schopna vytvářet mikroskopické struktury s atomární přesností. Zdá se, že celá tato oblast byla otevřena vizionářskou přednáškou R. P. Feynmana [1], který upozornil na možnosti, které by lidstvu mohla poskytnout schopnost kontrolovat a manipulovat objekty s mikroskopickými rozměry. V dnešní době se značné množství těchto vizí naplnilo, jak dokazuje mnoho zážraků moderní techniky včetně notebooku, na němž píše tento článek.

Jednou z hybných sil této technologické revoluce je elektronický průmysl, kde menší rozměr součástek znamená větší rychlost při menší spotřebě materiálu, menší tepelné ztráty, tj. menší spotřebu energie a samozřejmě také nižší cenu. Dobře znám je tzv. Mooreův zákon tvrdící, že přibližně každých 18 měsíců se zdvojnásobí hustota tranzistorů na čipu. Přímoučarou extrapolací zjistíme, že pokud by vývoj dále pokračoval tímto tempem (které si více-méně drží již přes 30 let), byla by někdy kolem roku 2025 velikost jedné součástky srovnatelná s velikostí atomu. Je ovšem známo, že principy, podle nichž pracují stávající součástky v integrovaném obvodu přestanou fungovat daleko dříve a objeví se nové jevy, které je potřeba vzít v úvahu při navrhování takového obvodu. Velkým problémem je i to, že funkce součástky, jejíž velikost je srovnatelná s meziatomovou vzdáleností může být velmi citlivá ke změnám velikosti způsobených přidáním jednoho atomu. Dnešní technologie nejsou schopny takto přesně kontrolovat design obvodu, alespoň ne pokud jde o výrobu velkého množství zařízení. Na druhou stranu, už mnoho desítek let ovládá lidstvo metodu, kterou je možno vytvářet obrovské množství objektů naráz s atomární přesností. Touto metodou je chemická syntéza.

Molekulární elektronika vychází z představy použití molekul s přesně navrženými vlastnostmi jako elektronických součástek v obvodu. Průchod proudu molekulami se ovšem řídí zákony kvantové mechaniky a ne všemu v této oblasti dobře rozumíme. Také metody, jak uspořádat velké množství molekul do přesně navržené struktury, nejsou známy. Prvním krůčkem je pochopit vodivostní charakteristiky jedné molekuly zapojené v elektrickém obvodu. V posledním desetiletí se objevilo několik metod, jak vytvořit velmi malou mezeru mezi kovovými vodiči a překlenout ji jedinou molekulou (nebo vrstvou složenou z jednotlivých molekul – tzv. self-assembled monolayer). Počet prací studujících experimentálně i teoreticky takovéto **molekulární můstky** (v anglické literatuře „molecular junction“), roste v posledních několika málo letech ohromným tempem. Obtížnost teoretického popisu molekulárního můstku spočívá v komplexnosti i nejjednoduššího takového zařízení. Samotné studované molekuly jsou často poměrně velké a molekula je navíc napojena na makroskopický kovový vodič. Přitom geometrie napojení molekuly na vodič není v experimentech většinou dobře kontrolována. Teorie proto musí obsahovat prvky

kvantově chemických metod používaných k výpočtům vázaných stavů molekul, ale i prvky metod teorie rozptylu používaných ve fyzice pevných látek pro studium transportu v elektronových strukturách.

V tomto článku se pokusíme o stručné shrnutí dosavadního studia vodivostní charakteristiky molekulárního můstku. Důraz položíme na téma, jemuž se věnujeme ve spolupráci s kolegy z Technické university v Mnichově – na modelování role vibrací molekuly při přenosu elektronu přes molekulární můstek. Lze očekávat, že vibrace hrají klíčovou roli při průchodu molekulárním můstkem. Určitě jsou významné pro tepelné ztráty a dekoherenci. V experimentech také často dochází k destrukci můstku a dá se očekávat, že k ní dochází silnou excitací vibračních stupňů volnosti. Změna geometrie molekuly také může být klíčem pro konstrukci molekulárních spínačů či paměťových prvků.

EXPERIMENTÁLNÍ POKROKY

Seznam citací by se rozrostl na několik stránek, kdybychom se chtěli pokusit udělat úplnější výčet experimentálních prací o molekulárních můstcích. Pokusíme se proto zmínit jen některé pionýrské práce. Zájemce o podrobnější výčet odkazujeme na přehledové práce [2-4].

Jednou z metod vytvoření molekulárního můstku mezi dvěma elektrodami je roztržení kovového drátku a zachycením molekuly do takto vzniklé mezery. Přitom velikost mezery se dá přesně kontrolovat pomocí důmyslného zařízení. Tento typ experimentu se v odborné literatuře nazývá „molecular break junction“. V prvním experimentu tohoto typu [5] byla použita molekula 1,4-benzendithiolátu, která se stala jakýmsi testovacím systémem pro výpočty i další experimenty. Stejnou metodou byl zkonstruován také molekulární můstek obsahující jedinou molekulu vodíku [6]. Na tomto experimentu byl také prokázán vliv vibrací na procházející proud, přičemž bylo možno rozlišit podélné a příčné vibrační módy. Mezera v drátku se dá vytvořit i jinými metodami, například litograficky nebo pomocí tzv. elektromigrace, ale bez možnosti kontroly její délky. Zajímavý experiment tohoto typu byl proveden s molekulou C_{60} [7]. Ve volt-ampérové charakteristice byly naměřeny charakteristické schody související s excitací vibračních stavů této molekuly.

Jiný typ experimentu je založený na skenovací tunelovací mikroskopii. V tomto typu experimentu je vytvořena monomolekulární vrstva přičemž každá molekula ve vrstvě má na jedné straně skupinu, jež je schopna se dobře vázat na kovový povrch, ale jen jedna molekula má takovou skupinu i na druhém konci. Na tento konec se naváže mikroskopická částice kovu a na ni se přivede proud hrotem skenovacího tunelovacího mikroskopu. V jednodušší verzi téhož experimentu jsou oba konce monomolekulární vrstvy spojeny s hladkým povrchem. Ačkoli tento typ experimentu nezkoumá průchod proudu jedinou molekulou, má jednu velkou výhodu – jasnou strukturu kontaktní plochy.

Molekuly studované dosud v experimentech s molekulárními můstky představují dnes již širokou škálu, především organických, sloučenin, mezi nimiž jsou tak komplexní sloučeniny jako karoten, uhlíkové nanotrubičky nebo DNA.

TEORETICKÝ POPIS MOLEKULÁRNÍHO MŮSTKU

Experimentální snažení posledních let je doprovázeno úsilím teoreticky popsat a pochopit základní charakteristiky molekulárního můstku. Snahy o pochopení molekulární vodivosti jsou motivovány, mimo jiné, vizí molekulárního inženýrství, tj. navrhováním molekul s předem požadovanou voltampérovou charakteristikou. Teoretickému popisu bylo v poslední době věnováno několik souhrnných článků [8-13]. V následujícím odstavci se pokusíme vysvětlit klíčové pojmy nezbytné pro pochopení molekulární vodivosti a naznačíme některé teoretické metody používané pro modelování průchodu proudu molekulárním můstkem. Začneme názorným kvalitativním obrázkem molekulární vodivosti, který poté zpřesníme na

úroveň vhodnou pro kvantitativní výpočty. Nakonec naznačíme, jak je do popisu možno zahrnout molekulární vibrace.

Začneme **kvalitativním obrázkem** molekuly slabě interagující s kontakty (obr. 1). Jsou zde znázorněny elektronové hladiny molekuly a kontaktů v rovnováze. Elektronové hladiny vodičů jsou obsazeny až po Fermiho energii E_F jejíž poloha je dána záporně vzatou výstupní prací W pro daný kov. Molekulární hladiny jsou obsazeny po HOMO (z anglického highest occupied molecular orbital), jejíž energie je dána ionizačním potenciálem IP . Energie nejnižší neobsazené hladiny LUMO (z anglického lowest unoccupied molecular orbital) je zase určena elektronovou afinitou EA molekuly. Pro většinu molekulárních můstků se ukazuje, že Fermiho hladina E_F leží mezi HOMO a LUMO (kdyby tomu tak nebylo, došlo by stejně při navázání molekuly na kontakt k redistribuci nábojů tak, aby byly všechny molekulární hladiny pod E_F obsazeny). Když přivedeme na molekulární můstek napětí V , narušíme rovnováhu tak, že obsazení hladin v levém/pravém vodiči bude kontrolováno chemickým potenciálem μ_L/μ_R , přičemž $\mu_L - \mu_R = eV$ (viz obr. 2). Skrze můstek začne téci proud a to tak, že elektrony v levé elektrodě s energií nad μ_R mají tendenci přejít do elektrody pravé. Rychlost přeskočení elektronů z vodičů na molekulu je dána rozšířením molekulární hladiny Γ , které souvisí s dobou života τ hladiny (vůči odchodu elektronu do vodiče) relací neurčitosti $\tau = \hbar/\Gamma$. Přitom pravděpodobnost $t(E)$, že elektron projde molekulou, je významná jen pro energie E poblíž příslušné molekulární hladiny.

Z výše naznačeného kvalitativního obrázku je ihned zřejmé, že pro charakter molekulární vodivosti je klíčová vzájemná poloha molekulárních hladin a Fermiho energie ve vodičích. Konkrétněji: proud protékající molekulárním můstkem bude zanedbatelně malý dokud se, při napětí V_0 , jedna z molekulárních hladin (HOMO nebo LUMO) s energií ε_0 nedostane do okna daného chemickými potenciály μ_R a μ_L . Přitom naroste proud skokem a nebude se měnit, dokud se ve vodivostním okně neobjeví další hladina. Tímto mechanismem se vytvoří ve volt-ampérové charakteristice charakteristické schody. Dalším faktorem, který ovlivňuje tvar volt-ampérové charakteristiky, je elektron-elektronová interakce. Energie molekulárních hladin závisí na jejich obsazení, v rámci popisu metodou self-konzistentního pole, tj. na prostorovém rozložení náboje v molekulárním můstku. Toto je potřeba určit konzistentně v nerovnovážných podmínkách pro molekulární můstek s nenulovým napětím. Molekulární hladiny tudíž samy závisí na napětí a dá se ukázat, že to vede k rozmazání a posunutí schodové struktury ve volt-ampérové charakteristice (viz například [10], kde je tento efekt mimo jiné pěkně vyložen na jednoduchém modelu). Kromě toho molekulární hladiny jsou samozřejmě ovlivněny přítomností vodičů a neodpovídají hladinám izolované molekuly.

Při **kvantitativním popisu** molekulárního můstku se většinou vychází z báze atomových orbitalů pro jednotlivé atomy molekuly a vodičů. Přitom je potřeba vyjít z nějaké představy o geometrickém uspořádání atomů v okolí molekuly. Přesné uspořádání atomů v molekulárním můstku, především způsob navázání molekuly na atomy kovu, není zpravidla známo. Je několik možností jak zvolit geometrii uspořádání atomů: 1) prostě si vybrat jednu možnost – třeba na základě symetrie, nebo 2) provést minimalizaci energie jako v případě hledání geometrie izolované molekuly, nebo 3) simulovat (například metodami molekulární dynamiky) proces tvorby molekulárního můstku. Ukazuje se, že vodivost molárního můstku je na geometrii silně závislá. Navíc celý můstek může samozřejmě vibrovat, tj. měnit geometrii s časem – tomuto problému se budeme věnovat níže.

V bázi atomových orbitalů je možno sestavit matici hamiltoniánu. Přitom různí autoři pracují na různých úrovních teorie a vycházejí jak ze semi-empirických metod (například rozšířená Huckelova metoda nebo metoda těsné vazby) tak z prvních principů (Hartreeho-Fockova aproximace či metody funkcionálu hustoty – pro podrobné citace původních prací viz [9], [13]). Nyní je účelné rozdělit si bázi na část m příslušející molekule a na část v příslušející

vodičům. Hamiltonián se rozpadne na čtyři bloky H_m , H_v , H_{mv} a H_{vm} . Jak dobře víme z teorie rozptylu, veškerá informace o průchodu elektronu skrze můstek je obsažena v Greenově funkci $G(E)=[E-H]^{-1}$, kde energie E má infinitezimálně malou imaginární část. Přitom se dá ukázat, že například pravděpodobnost průchodu jednoho elektronu můstkem se dá spočítat pouze z části $G_m(E)$ v podprostoru \mathbf{m} . Elementární algebrou dospějeme k výrazu

$$G_m(E)=[E-H_m-\Sigma(E)]^{-1},$$

kde

$$\Sigma(E)=H_{mv}(E-H_v)^{-1}H_{vm}=\Delta(E)-\frac{i}{2}\Gamma(E)$$

je tzv. vlastní energie (anglicky selfenergy), jejíž antihermitovská část $\Gamma(E)$ souvisí bezprostředně s rozšířením molekulárních hladin díky interakci s vodiči. Výhoda tohoto vyjádření Greenovy funkce spočívá v tom, že pro výpočet vlastní energie se dá využít periodické struktury krystalu kovu tvořícího elektrody a zbylá maticová inverze se provádí v poměrně malém prostoru \mathbf{m} , jehož velikost je dána počtem básových funkcí na molekule. Pro zajímavost uvádíme ještě formuli pro výpočet pravděpodobnosti průchodu molekulou v obecném případě a v případě, že molekulární podprostor obsahuje jediný molekulární orbital $|\varphi_m\rangle$ s energií ε_m

$$t(E)=Tr\{\Gamma_L(E)G_m(E)\Gamma_R(E)G_m^+(E)\}=\Gamma_L(E)\Gamma_R(E)|E-\varepsilon_m-\Sigma(E)|^{-2}.$$

V případě, že nedochází k neelastickým procesům se dá odvodit přesná formule pro výpočet proudu (Landauerova formule) [14]

$$I(V)=\frac{2e}{h}\int t(E)[f(E,\mu_L)-f(E,\mu_R)]dE,$$

kde $f(E,\mu)=\{1+\exp[(E-\mu)/kT]\}^{-1}$ je Fermiho-Diracova rozdělovací funkce pro chemický potenciál μ . Tato formule má názornou interpretaci: proud je dán integrací transmisní funkce $t(E)$ přes okno dané překryvem obsazených stavů v levé elektrodě a volných stavů v elektrodě pravé. Odvození této formule pro elastický průchod proudu v rámci plně mnoho-elektronové teorie se dá nalézt například v monografii [15].

Podívejme se nyní na možnost **zahrnutí vibrací** do popisu průchodu elektronu molekulárním můstkem. Nejjednodušším způsobem, jak zahrnout vibrace molekulárního můstku, je adiabatická aproximace. V této aproximaci se předpokládá, že proces průchodu elektronu můstkem je rychlý a pohyb jader na něj nemá vliv. Stačí tudíž provést výpočet průchodu proudu pro každou geometrii a tyto hodnoty průměrovat přes pravděpodobnostní rozdělení geometrií dané statistickým obsazením různých vibračních hladin odpovídajícím dané teplotě (viz například [16]). Tímto způsobem ovšem nemůžeme popsat vibrační excitaci můstku, tj. jeho zahřívání průchodem proudu. To bude významné, pokud je doba průchodu elektronu můstkem srovnatelná s vibrační periodou.

V následujícím budeme uvažovat jednoelektronový popis systému (kde vliv ostatních elektronů je popsán metodou sefl-konzistentního pole) a pro jednoduchost opět pouze jednorozměrný prostor stavů pro molekulu. Rozdělení hamiltoniánu do prostoru odpovídajícího molekule a vodičům napíšeme tentokrát v následující formě

$$H=|\varphi_m\rangle\varepsilon_m\langle\varphi_m|+\sum_{k\in L,R}|\varphi_k\rangle\varepsilon_k\langle\varphi_k|+\sum_{k\in L,R}\{|\varphi_m\rangle V_{mk}\langle\varphi_k|+|\varphi_k\rangle V_{mk}^*\langle\varphi_m|\}.$$

Zde předpokládáme, že jsem schopni vyřešit Schrödingerovu rovnici pro vodiče a napsali jsme H_v (druhý člen rovnice) v diagonalizované formě. Poslední člen v rovnici popisuje

interakci molekuly a vodičů. Veškeré dosavadní úvahy se týkaly pouze elektronových stupňů volnosti systému. V tomto okamžiku bychom rádi zahrnuli souřadnice R_i atomových jader molekuly (a případně i několika atomů vodiče) jako dynamické proměnné systému. Ve výše uvedeném hamiltoniánu nyní všechny symboly závisí na těchto souřadnicích. V duchu Bornovy-Oppenheimerovy aproximace budeme předpokládat, že vlnové funkce $|\varphi_m\rangle$ a $|\varphi_k\rangle$ nezávisí silně na R_i a veškerá závislost na vibracích je obsažena v ε_m a ε_k (případně ve V_{mk}). Navíc musíme do hamiltoniánu přidat kinetickou energii T jader. Zahrnutí vibrací se dá tedy provést nahrazením

$$\begin{aligned}\varepsilon_m &\rightarrow T + V_m(R_i), \\ \varepsilon_k &\rightarrow T + V_0(R_i) + \varepsilon_k.\end{aligned}$$

Tento hamiltonián má také názornou interpretaci. Dokud je tunelující elektron v některém vodiči jsou vibrace molekuly popsány potenciálovou plochou $V_0(R_i)$. Jakmile se elektron zachytí v orbitalu $|\varphi_m\rangle$, změní se potenciálová plocha na $V_m(R_i)$. Tato interpretace poskytuje také názorný obrázek vibrační excitace v průběhu průchodu elektronu skrze můstek – viz obr.3. Při nízkých teplotách si můžeme představit, že molekula je původně v základním vibračním stavu, který je lokalizován v blízkosti minima ve $V_0(R_i)$. Při průchodu elektronu se potenciál změní na $V_m(R_i)$ a v důsledku toho začne na atomy působit síla ve směru gradientu $V_m(R_i)$. Pokud není doba života molekulární hladiny τ výrazně menší než typická časová škála vibračních pohybů, stihnou se excitovat vibrační pohyby v molekule. Jak je známo z teorie vibrační excitace při srážkách elektronu s molekulami [17], je v rámci jednoelektronového popisu možno napsat také pravděpodobnost průchodu molekulárním můstkem spojenou s excitací vibrací molekuly ze základního stavu $|v_i\rangle$ do stavu $|v_f\rangle$ v uzavřené formě

$$\begin{aligned}t(\varepsilon_f, \varepsilon_i) &= \sum_{v_f} \delta(\varepsilon_f + E_{v_f} - \varepsilon_i - E_{v_i}) \Gamma_R(\varepsilon_f) \Gamma_L(\varepsilon_i) \left| \langle v_f | G_m(E) | v_i \rangle \right|^2, \\ G_m(E) &= [E - T - V_m(R_i) - \Sigma(E - T - V_0(R_i))]^{-1},\end{aligned}$$

kde ε_i a ε_f je počáteční a konečná energie přenášeného elektronu. Výraz pro Greenovu funkci $G_m(E)$ je možno vyčíslit numericky pro zadané potenciálové plochy $V_m(R_i)$, $V_0(R_i)$ a vlastní energii $\Sigma(E)$, ale s rostoucím počtem vibračních stupňů volnosti rostou nároky pro tento výpočet exponenciálně. Je proto vhodné zahrnout do výpočtu pouze důležité stupně volnosti. Na obrázku 3 vidíme, že pokud se molekula nacházela v základním stavu v potenciálu $V_0(R_i)$ a došlo k zachytu elektronu, cítí atomy tvořící molekulu sílu ve směru gradientu potenciálu $V_m(R_i)$. Směr gradientu $V_m(R_i)$ v bodě odpovídajícím minimu $V_0(R_i)$ proto představuje dominantní směr pro excitaci vibrací. Je proto výhodné uvažovat pouze tento směr ve vibračním prostoru jako mód, který se excituje přímou interakcí s elektronem. Ostatní vibrační stupně volnosti interagují s elektronem pouze slabě a mohou být zahrnuty jako lázeň metodami běžnými pro popis kvantové dynamiky s disipací, přičemž pro započtení jejich vlivu je možno použít poruchovou teorii. Podobný přístup pro rozdělení vibračních stupňů volnosti je popsán také v [18] v kontextu rozptylu elektronu na velkých molekulách.

Popis vibrační excitace molekulárního můstku v rámci jednoelektronového přiblížení, který jsme zvolili v našich pracích [19], [20] (stejně jako řada dalších autorů, např. [21], [22]) je vhodný pro rezonanční průchod molekulou slabě vázanou na vodiče. Zdá se, že to je případ většiny studovaných organických molekul, které jsou často navázány na vodiče atomem síry, jenž působí jako jistá izolace [10]. Na druhé straně například přenos elektronu v experimentech s vodivostí molekuly vodíku [6] nevykazuje rezonanční charakter a dá se přepokládat, že elektrony postupně procházející můstkem mohou být korelovány. V takovém

případě je potřeba modelovat proces molekulární vodivosti metodami mnohočásticové fyziky, které jsou mimo rámec tohoto článku. Problém se výrazně komplikuje a zdá se, že teorie se pak musí uchýlit k poruchovým metodám (například self-konsistentní Bornova aproximace) v rámci formalizmu nerovnovážných mnohočásticových Greenových funkcí (viz např. [15,23]).

V následujících dvou odstavcích uvádíme dva příklady použití jednoelektronového popisu neelastického průchodu elektronu molekulárním můstkem, které pocházejí z našich nedávných prací [19], [20].

PŘÍKLAD I: INTERAKCE S HARMONICKÝM VIBRAČNÍM MÓDEM

Jako první příklad uvádíme výsledky pro průchod proudu vibrující molekulou s jediným molekulárním stavem $|\phi_m\rangle$ zodpovědným za průchod proudu. Detaily modelu a použité metody pro výpočet transmisní funkce jsou popsány v [19]. V této práci studujeme generický model pro popis průchodu proudu molekulou s mnoha vibračními stupni volnosti, ale pouze jediným molekulárním orbitalem zodpovědným za průchod proudu. Vibrační souřadnice jsou rozděleny na jeden mód interagující přímo s procházejícím elektronem a na lázeň, jak jsme naznačili v předchozím odstavci. Transport elektronu probíhá v různých režimech v závislosti na parametrech modelu. Jako příklad uvádíme na obrázku 4 průchod proudu v rezonančním režimu, kdy je molekula slabě vázaná na vodiče a v transmisní funkci jsou vidět molekulární hladiny jako úzká maxima. V levé části obrázku je schematicky vyznačen použitý model. Černá křivka ukazuje vibrační potenciál $V_0(R_i)$ a vibrační hladiny v něm a zelená křivka ukazuje potenciál $V_m(R_i)$. Přitom energie na vertikální ose je škálována stejně jako v pravé části obrázku, kde na horizontální ose ukazujeme pravděpodobnosti průchodu elektronu $t(E)$. Červenou barvou je znázorněna pravděpodobnost průchodu molekulárním můstkem bez započtení vibrací. Zelená křivka ukazuje výsledky výpočtu se započtením pouze jednoho vibračního módu interagujícího přímo s elektronem a modrá křivka ukazuje tuto pravděpodobnost korigovanou započtením disipace energie díky přítomnosti ostatních vibračních módů (lázně). Výsledky jsou typickou ukázkou rezonančního průchodu bariérou (kterou v tomto případě představuje molekula oddělující oba vodiče). V elastickém průchodu je zřetelně rozlišena molekulární hladina $|\phi_m\rangle$. Započtením vibrací se příslušné maximum rozštěpí na několik maxim. Disipace způsobí rozmazání vyšších maxim, ale maximum příslušné základnímu vibračnímu stavu je nezměněné, což je známý fakt z kvantové teorie disipace.

Obrázek 5 se od předchozího liší větší interakcí elektronu s vibracemi molekuly. To se projeví rozštěpením elastického maxima na větší počet maxim po započtení vibrací. Také je patrný efekt zúžení jednotlivých maxim oproti maximu v křivce pro elastický průchod. Toto zúžení je způsobeno interferencí mezi jednotlivými maximy a mnohé, často používané aproximace, nejsou schopny tento jev popsat.

PŘÍKLAD II: INTERAKCE S TORZNÍMI VIBRACEMI

Dlouhé organické molekuly používané v experimentech s molekulárními můstky často obsahují skupiny, které mohou vůči sobě více-méně volně rotovat. Příkladem takové molekuly je molekula bifenyly zobrazená na obrázku 6. Na témže obrázku je zobrazena také potenciální energie $V_0(\varphi)$ (plná čára) a vibrační hladiny. Jako jedinou relevantní vibrační souřadnici do našeho modelu zahrnujeme torzní úhel φ mezi benzenovými jádry. V tomto příkladě uvažujeme dva molekulární stavy, které odpovídají dvěma systémům π -elektronů na

obou benzenových jádrech. Potenciál $V_m(\varphi)$ má tedy dvě větve, z nichž nižší je zobrazena na obrázku čárkovaně. Popsaný model je založen na kvantově chemických výpočtech pro izolovanou molekulu (pro detaily viz [20]). Cílem výpočtu bylo demonstrovat možnost zahrnout do popisu průchodu proudu molekulami dynamicky též anharmonické vibrační módy. Torzní vibrace je silně anharmonická, neboť potenciál $V_o(\varphi)$ je velmi plochý a už energie 0.1eV stačí k volnému protáčení benzenových jader kolem dokola.

Na obrázku 7 ukazujeme jeden z výsledků, který jsme pro tento model obdrželi. V levé části jsou zobrazeny opět potenciálové křivky (výřez z předchozího obrázku). Dvě minima v potenciálu $V_o(\varphi)$ odpovídají dvěma rovnovážným geometriím molekuly. Molekula se může na začátku studovaného procesu vyskytovat v rovnovážné poloze označené číslem 1. Po zachycení elektronu na molekule se potenciální energie změní na $V_m(\varphi)$ a začne se excitovat torzní vibrace. Přitom elektron může opět uniknout do vodičů než stačí molekula příliš změnit svoji geometrii (červené šipky) a nebo může setrvat na molekule tak dlouho, že se molekula překlopí do rovnovážné polohy 2 (zelené šipky). Při obou zmíněných procesech může dojít k průchodu elektronu skrze můstek nebo k odražení elektronu zpět do vodiče, z nějž přišel. Pravděpodobnosti průchodu proudu pro oba zmíněné mechanismy jsou ukázány v pravé části obrázku. Barvy křivek odpovídají šipkám v levé části obrázku. Křivky jsou ukázány pro dvě síly interakce α molekulárních hladin s vodiči: slabší $\alpha = 0.05$ (plné čáry) a silnější $\alpha = 0.1$ (čárkované čáry). Je zřetelné, že charakter křivek výrazně závisí na tomto parametru. Pro slabě interagující molekulu jsme schopni rozlišit v energetické závislosti jednotlivé vibrační stavy molekuly. Tyto úzké rezonance mají také delší dobu života a proto je pravděpodobnější, že molekula změní rovnovážnou polohu (zelená křivka). Na druhé straně pro silně interagující molekulu je doba života molekulárních stavů malá. Elektron se přenesou rychle a geometrie molekuly se nestihne změnit. Přitom přímá pravděpodobnost průchodu elektronu molekulou je poměrně velká. Molekulární hladiny jsou tak rozšířeny, že se příslušná maxima rozmažou v hladkou křivku.

ZÁVĚR

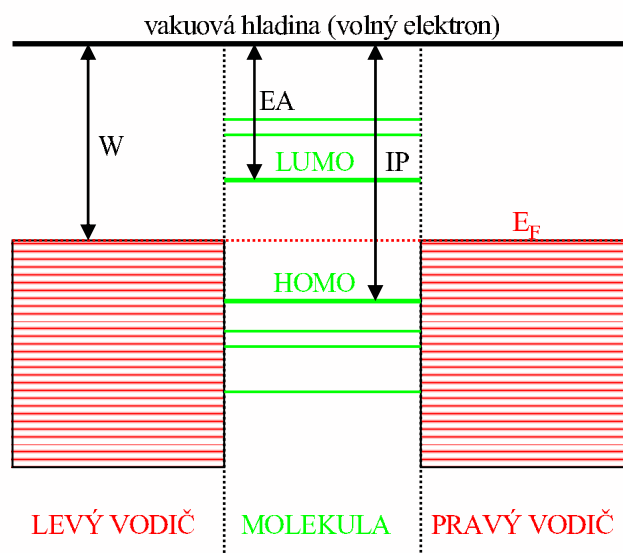
Pochopení vodivostní charakteristiky molekulárního můstku je prvním krokem ke konstrukci molekulárně elektronických zařízení, která mohou mít mnoho atraktivních vlastností. Zde jsme si ukázali příklad popisu molekulární vodivosti se zahrnutím vibrací v jednoelektronovém přiblížení. Tato metoda je nadějným způsobem jak pochopit neelastické pro molekuly slabě vázané na vodiče. Velkou výzvou pro další teoretické snažení je spojit tuto metodu s kvantově chemickými metodami a najít parametry pro provedení výpočtu pro konkrétní molekulu. Na tomto úkolu usilovně pracujeme s našimi zahraničními kolegy.

Literatura:

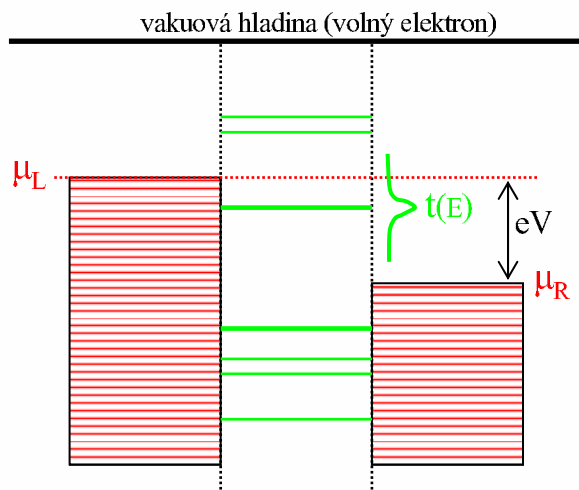
- [1] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*. Přednáška na výročním shromáždění Americké fyzikální společnosti na Caltechu v roce 1959. Je dostupná na mnoha místech na internetu. Například: <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>
- [2] W. Y. Wang, T. Lee, M. A. Reed, J. Phys. Chem. B **108**, 18398 (2004).
- [3] R. L. McCreery, Chemistry of Materials **16**, 4477 (2004).
- [4] F. Moresco, Phys. Rep. **399**, 175 (2004).
- [5] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, Science **278**, 252 (1997).
- [6] R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt, N. D. Lang, M. C. van Hemert, J. M. van Ruitenbeek, Nature **419**, 906 (2002).
- [7] H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen, Nature **407**, 57 (2000).
- [8] A. Nitzan, Annu. Rev. Phys. Chem. **52**, 681 (2001).

- [9] A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [10] F. Zahid, M. Paulsson, S. Datta, *Electrical Conduction through Molecules*. Kapitola v „Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques“, editor H. Markoc, Academic Press 2003. Kopie též na www stránkách autora: <http://nanohub.org/>.
- [11] J. C. Cuevas, J. Heurich, F. Pauly, W. Wenzel, G. Schon, *Nanotechnology* **14**, R29 (2003).
- [12] T. Seideman, *J. Phys: Condens. Matt.* **15**, R521 (2003).
- [13] A. Pecchia, A. Di Carlo, *Rep. Prog. Phys.* **67**, 1497 (2004).
- [14] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press 1995
- [15] H. Haug, A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semi-conductors*, Springer Verlag, Heidelberg 1998.
- [16] A. Troisi, M. A. Ratner, A. Nitzan, *J. Chem. Phys.* **118**, 6072 (2003)
- [17] W. Domcke, *Phys. Rep.* **208**, 97 (1991).
- [18] M. Thoss, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **109**, 6577 (1998).
- [19] M. Čížek, M. Thoss, W. Domcke, *Phys. Rev. B* **70**, 125406 (2004).
- [20] M. Čížek, M. Thoss, W. Domcke, *Czech. J. Phys.* (2005) *v tisku*.
- [21] J. Bonča, S. A. Trugman, *Phys. Rev. Lett* **75**, 2566 (1995).
- [22] E. G. Emberly, G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10911 (1998).
- [23] T. Frederiksen, M. Brandbyge, N. Lorente, A.-P. Jauho, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 256601, (2004).

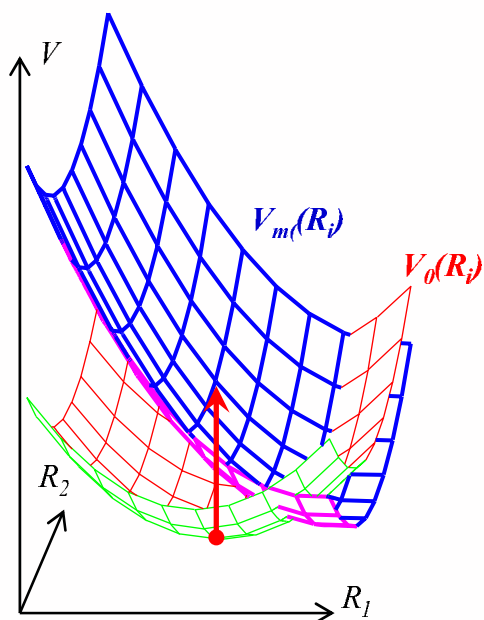
Seznam a popis obrázků:



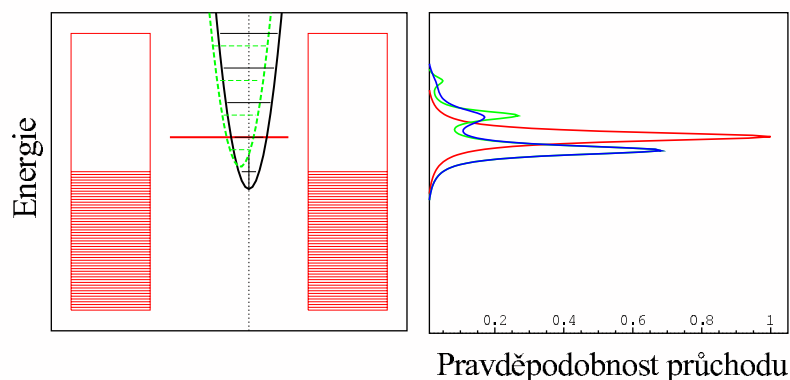
Obrázek 1: Schéma elektronických hladin molekulárního můstku v rovnováze. E_F je Fermiho energie a W výstupní práce elektronu pro vodiče, IP ionizační potenciál a EA elektronová afinita molekuly.



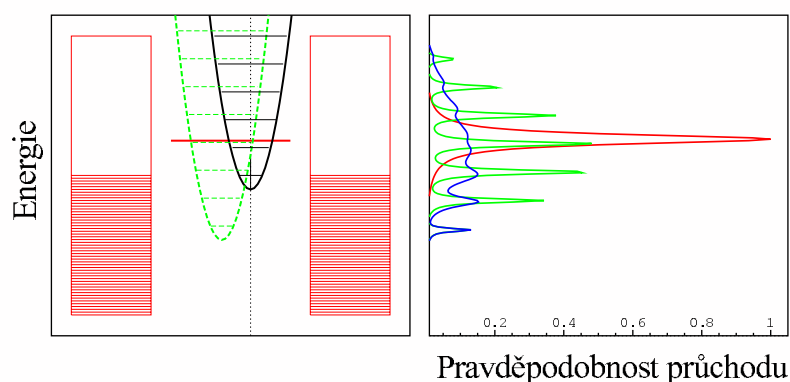
Obrázek 2: Schéma elektronických hladin molekulárního můstku pod napětím. Zelená křivka ukazuje typické



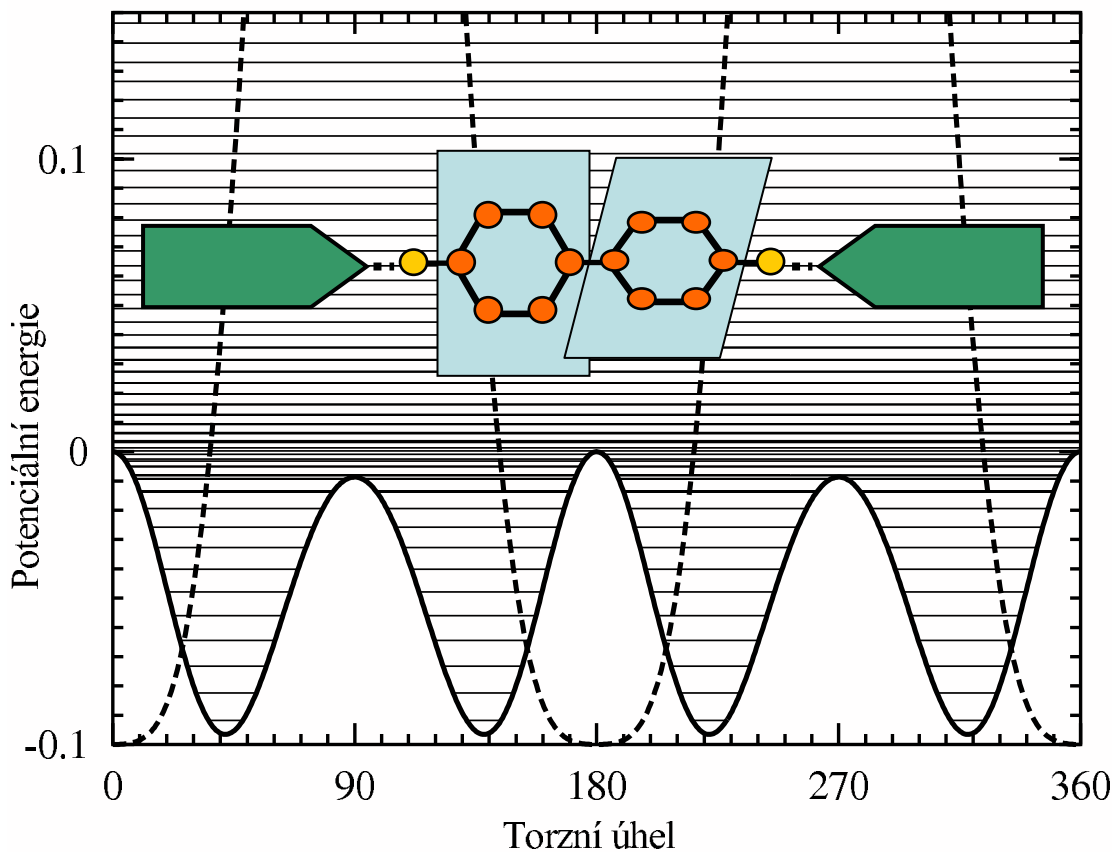
Obrázek 3: Schématické znázornění potenciálových ploch $V_0(R_i)$ a $V_m(R_i)$ pro případ dvou vibračních stupňů volnosti R_1 a R_2 . Změna potenciální energie po příchodu elektronu pro molekulu v rovnovážné poloze je znázorněna červenou šipkou.



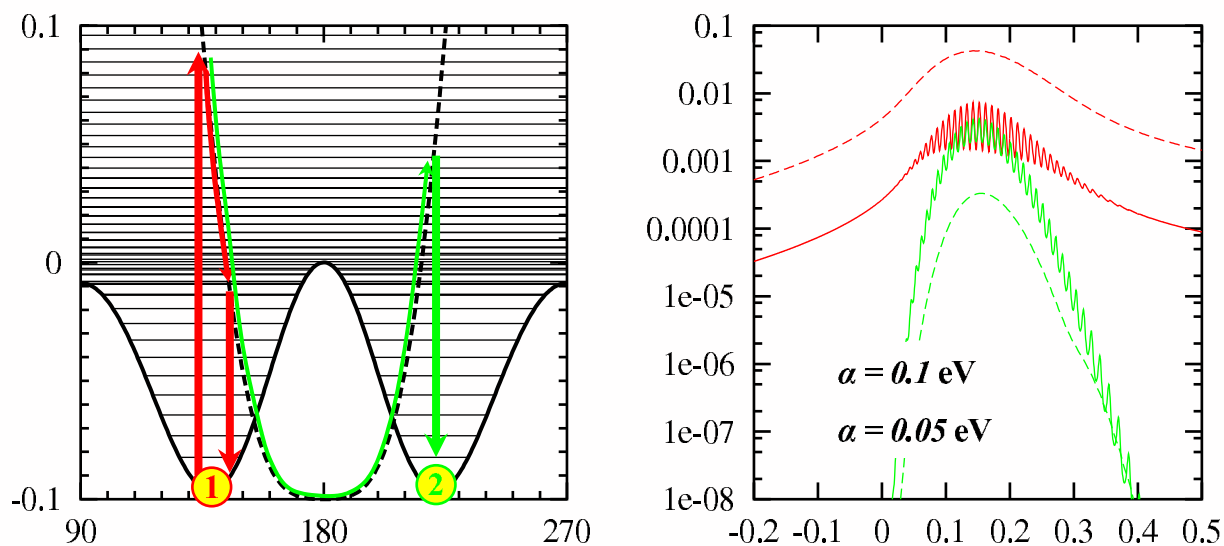
Obrázek 4: Model pro harmonický vibrační mód (levá část) ukazuje postavení E_F a $V_m(R)$ (zelená křivka). Vibrační potenciální energie pro elektron mimo molekulu je znázorněna černě. V pravé části obrázku je na ose x vynesena pravděpodobnost průchodu elektronu molekulárním můstkem v závislosti na energii (osa y – ve stejné škále jako levá část) pro výpočet bez vibrací (červená křivka), s vibracemi (zelená křivka) a s vibracemi a lázní (modrá křivka).



Obrázek 5: Stejně křivky jako v předchozím obrázku, ale pro model se silnější interakcí mezi tunelujícím elektronem a vibračním módem.



Obrázek 6: Potenciální křivky $V_0(R)$ (plná čára) a $V_m(R)$ (čárkovaná čára) pro model popisující molekulární můstek s molekulou bifenyly. Vibrační hladiny ve $V_0(R)$ jsou také vyznačeny.



Obrázek 7: Dva způsoby průchodu elektronu molekulou bifenyly bez ztráty energie. Procesy jsou schematicky naznačeny v na pozadí potenciálových křivek v levé části. V pravé části je závislost pravděpodobnosti průchodu na energii elektronu pro dva modely s molekulou silněji (čárkované čáry) a slaběji (plné čáry) vázanou na vodiče. Barvy křivek odpovídají barvám šipek v levé části.