

光激发下分子纳米结中电荷运输的振动效应研究*

李金花 王鹿霞[†]

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2011年1月28日收到; 2011年3月4日收到修改稿)

在纳米金属电极和分子组成的分子纳米结中,应用分子振动的简正坐标在弱耦合近似下研究了在光激发作用下电荷的输运过程,并从电离能的角度分析了顺序电荷转移的机理,研究了在光激发条件下分子纳米结的电流-电压特性.发现分子的振动效应是 Franck-Condon 阻滞在光激发作用下消失的关键因素,进而在理论上分析了分子的电离能在电荷输运中的作用,同时分析了 IVR 效应对光激发下分子纳米结中电荷输运的影响.

关键词: Franck-Condon 阻滞, 振动效应, 电流-电压特性

PACS: 73.63. -b, 63.20. kd, 78.20. Jq

1. 引言

分子纳米结是分子电子学中最基本的运算和逻辑单元,它由“纳米金属电极/分子/纳米金属电极”三明治结构组成,若在两个电极间加上一定的电压,分子纳米结中就有电流通过.由分子纳米结组成的功能器件由于不同分子的特性可以表现为功能上的多样性.实验上分子纳米结主要与分子和电极界面的化学制备方法与制备技术,特别是扫描隧道显微镜的发展而紧密相连的^[1,2].随着实验技术的进一步发展,人们发现分子导电纳米结具有开关效应^[3,4]、整流效应^[5]、负微分电阻效应^[6,7]、场效应管效应^[8]等一系列重要特征.分子纳米结的这些特征使得分子电子学成为当前一门非常活跃的学科,在分子电子学方面的研究为将来替代硅基微电子器件,发展小尺度、高速度、低功耗和高集成的分子电子器件提供科学支持^[9,10].

分子电子器件的核心问题是电荷的输运问题,电极与分子间的距离^[11]、分子的电子结构及其与电极的相互作用^[12]都会影响电荷在分子纳米结中的输运.除此之外,还需要考虑分子内部的振动对电荷输运的影响,在物理模型上就是电子与分子振动的耦合.电子与分子的耦合效应曾在研究场效应管的电流-电压特性的实验中提出^[8],在利用扫描隧

道显微镜测量通过吸附在超薄金属膜上单分子电流的实验中进一步证实了考虑分子振动态的重要性^[2,13].从理论角度来讲,如果纳米电极的费米能级与分子能级相差较大,电荷转移是一个隧穿过程,相反若电极的费米能级与分子的能级相差较小,在近共振条件下电荷传输需要考虑电子与分子振动的相互作用.目前处理分子纳米结的非弹性电流的理论方法主要是非平衡态格林函数方法,其优点是能够将电荷输运行为与分子的电子结构计算有效地结合起来,并将分子的振动态作为电子运动的散射过程的扩展态,特别适用于电极和分子有较强耦合的电荷输运过程^[14,15],但对于分子振动弛豫过程在电荷输运中起主要作用的情况下不再适用,需要采取约化密度矩阵描述的求解扩展主方程的方法进行研究.

一般来说在分子导电纳米结上所加的外场可分为两种,一种是与外加电压相关的稳定电场,这个电场使金属电极上的化学势发生改变导致电荷转移发生;另一种外场为随时间变化的激光场,这种激光场或者使分子的形态发生改变或者将分子激发至其激发态,两种变化均导致通过分子纳米结的电流发生改变,这样随时间变化的外场就提供了一种操纵分子电流的手段,其中的一个重要应用是实现光电流的开关效应^[16-18].在实验中如何设计激光场来操纵通过单分子的电流从而实现电流的开

* 中央高校基本科研业务费专项资金和国家自然科学基金(批准号:11174029)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn

关效应成为分子电子学中一个非常实际的问题,围绕这个问题也有许多理论工作开展. 如 May 的研究发现由于光激发开辟了新的电荷转移通道以及所导致的非平衡态振动效应,光激发作用下 Franck-Condon 阻滞完全解除,实现了光电流的开启^[3,4]. 然而在以前的理论描述中只是从光激发作用下的非平衡分布的角度考虑光电流的开启,对于台阶电流的形成机理和理论分析均没有深入探讨,本文将针对光激发作用下电荷在分子纳米结系统中的电荷输运中的振动效应展开讨论,在分子与电极弱耦合的条件下从单振动态分子出发,考虑不同电离态上激发态参与电荷的输运过程,从电离能的角度研究了在不同电压下的电流特性曲线及与 Franck-Condon 阻滞间的关系. 文章的第二部分介绍所用的基本模型及计算参数,第三部分给出我们的模拟结果以及相关的讨论,最后是本文的结论.

2. 理论模型及相关参数

我们将分子纳米结用密度矩阵来描述,这样需要将“纳米金属电极/分子/纳米金属电极”进行系统和库的分割. 分子纳米结的哈密顿量写为^[3,4,19-22]

$$H = H_{\text{mol}} + H_{\text{IVR}} + H_{\text{sc}} + H_{\text{field}} + H_{\text{lead}} + H_{\text{mol-lead}}. \quad (1)$$

其中分子部分的哈密顿量 H_{mol} 指的是分子中与电荷转移相耦合的振动反应坐标所对应的哈密顿量,可以写为

$$H_{\text{mol}} = \sum_{\alpha\beta} E_{\alpha\beta} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\beta}|. \quad (2)$$

其中 $|\psi_{\alpha}\rangle$ 为与电荷转移相关的电子-振动态波函数, $E_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \hbar \varepsilon_{\alpha} + (1 - \delta_{\alpha\beta}) \Theta_{\alpha\beta}$, 矩阵的对角部分为 $\hbar \varepsilon_{\alpha} = E_{\alpha} + \hbar \omega_{\alpha}$, α 表示电子态,我们这里只考虑电子基态 g 和第一电子激发态 e , μ 为振动量子数, α 和 β 表示电子态和振动态的组量子数. 我们这里假设反应坐标为一个振动坐标,记为 Q , 分子中的其他振动坐标认为与电子转移没有耦合,形成热力学浴,称为次级坐标 $Z = \{Z_{\xi}\}$, 反应坐标向其耗散能量. IVR (intra-molecular vibrational energy redistribution) 描述从反应坐标系统到次级坐标系统的能量耗散,这样与 IVR 相关的哈密顿量记为

$$H_{\text{IVR}} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\beta}|. \quad (3)$$

其中 $W_{\alpha\beta}$ 为在反应坐标和次级坐标间的耦合势

$W(Q, Z)$ 的矩阵元,

$$W_{\alpha\beta} = \langle\psi_{\alpha} | W(Q, Z) | \psi_{\beta}\rangle = \delta_{\alpha\beta} \sum_{\xi} K_{\alpha}(\xi) \langle\psi_{\alpha\mu} | Q - Q_{\alpha} | \psi_{\alpha\nu}\rangle. \quad (4)$$

次级坐标哈密顿量为次级振动坐标上的动能和势能,写为

$$H_{\text{sc}} = T + V(Z). \quad (5)$$

分子纳米结与外场的耦合部分写为

$$H_{\text{field}} = -\mathbf{E}(t) \sum_{\alpha\beta} \mathbf{d}_{\alpha\beta} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\beta}|. \quad (6)$$

其中 $\mathbf{d}_{\alpha\beta}$ 为偶极跃迁矩阵元, $\mathbf{E}(t)$ 为随时间变化的外场.

我们把金属纳米电极看作是系统的电子库,用巨正则平衡统计算符来描述:

$$\hat{W}_{\text{lead}} = \prod_X \frac{1}{Z_X} \exp\left(\frac{[H_X^{(\text{lead})} - \mu_X \hat{N}_X]}{k_B T}\right). \quad (7)$$

其中 μ_X 为 X 电极上的化学势,相应的粒子数算符为 $\hat{N}_X = \sum_{k,s} a_{Xks}^+ a_{Xks}$, 在我们的计算中考虑低温下的电子输运过程,取 $k_B T$ 为 3 meV. 电极中电子的哈密顿量为

$$H_{\text{lead}} = \sum_X H_X^{\text{lead}} = \sum_{X,k,s} \hbar \varepsilon_{Xk} a_{Xks}^+ a_{Xks}. \quad (8)$$

当分子纳米结两端有电压时,纳米结中有电流通过,与电流相关的分子与电子库之间的耦合为

$$H_{\text{mol-lead}} = \sum_{\alpha\beta} \sum_{X,k,s} [V_X^{(+)}(\alpha, \beta, ks) a_{Xks} + V_X^{(-)}(\alpha, \beta, ks) a_{Xks}^+] |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\beta}|. \quad (9)$$

式中的 a_{Xks} 和 a_{Xks}^+ 指的是左电极 ($X = L$) 和右电极 ($X = R$) 中的产生和湮灭算符, $V_X^{(+)}$ 和 $V_X^{(-)}$ 表示注入和流出电子的转移积分.

光激发可以实现一定电压作用下分子纳米结中的电流开启,如果光激发的时间小于电荷转移时间,小于电荷注入和流出分子的时间时,需要考察分子纳米结中的瞬间电流,密度矩阵理论是计算瞬间电流的一个十分有效的方法,其运动方程可以直接包括与时间相关的外场^[18].

在本文中我们首先考虑光激发强度在瞬间达到最大值并保持恒定,研究在电荷转移达到稳定后的稳定电流. 在分子纳米结中电流稳定需要满足以下的平衡方程,

$$P_{\alpha}^{(\text{stat})} \sum_{\beta} k_{\alpha\rightarrow\beta} = \sum_{\beta} P_{\beta}^{(\text{stat})} k_{\beta\rightarrow\alpha}. \quad (10)$$

其中电荷转移率 $k_{\alpha\rightarrow\beta}$ 包括分子与电极的耦合电荷转移率 $k_{\alpha\rightarrow\beta}^{(\text{mol-lead})}$, IVR 效应引起的分子内电荷转移率 $k_{\alpha\rightarrow\beta}^{(\text{IVR})}$ 以及光激发引起的电荷转移率 $k_{\alpha\rightarrow\beta}^{(\text{field})}$,

$$k_{\alpha \rightarrow \beta} = k_{\alpha \rightarrow \beta}^{(\text{mol-lead})} + k_{\alpha \rightarrow \beta}^{(\text{IVR})} + k_{\alpha \rightarrow \beta}^{(\text{field})}. \quad (11)$$

其中分子与电极耦合的电荷转移率 $k_{\alpha \rightarrow \beta}^{(\text{mol-lead})}$ 包括电极到分子电荷注入转移率 $k_{0\mu \rightarrow 1bv}^{(\text{mol-lead})}$ 和分子到电极的电荷流出转移率 $k_{1bv \rightarrow 0\mu}^{(\text{mol-lead})}$, 在我们采用的模型中, 电子转移发生在分子的反应坐标中, 这样可以把从电极到分子的电子转移模型化为从电中性分子到带负电电离态的电子转移. IVR 效应引起电荷转移率只发生在分子的相同电离态和绝热电子态的不同振动态上, 其具体的形式参见文献[3, 4, 19—22].

在一定电压下系统达到稳定时分子纳米结中的电流可以表示为

$$I = I_L = -I_R, \quad (12)$$

其中

$$I_X = I_{0 \rightarrow 1}^{(X)} + I_{1 \rightarrow 0}^{(X)}. \quad (13)$$

由于电荷注入分子而形成的电流为

$$I_{0 \rightarrow 1}^{(X)} = \sum_{\mu, \nu} |e| P_{0\mu} k_{0\mu \rightarrow 1\nu}^{(\text{mol-X})}. \quad (14)$$

由于电荷流出分子而形成的电流为

$$I_{1 \rightarrow 0}^{(X)} = - \sum_{\mu, \nu} |e| P_{1\nu} k_{1\nu \rightarrow 0\mu}^{(\text{mol-X})}. \quad (15)$$

在我们所考虑的弱耦合近似下, 可以用微扰论处理以保证非弹性电子传输过程^[3]. 电子转移的产生是由于金属和电极之间具有耦合作用, 这样电子注入效率一方面决定于电极的电子态密度及其性质, 另一方面决定于电极和分子的耦合强度, 对于电极我们采用宽带近似模型, 这样可以用 \bar{N} 表示电极的电子平均态密度, 用电子耦合平均值 \bar{V} 表示电极与分子的耦合强度, 这样用

$$\hbar\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \bar{N} |\bar{V}|^2 \quad (16)$$

来表示电子的注入效率. 在我们的计算中不关注某个具体分子, 因此对分子各种具体形态暂不做模拟, 只是针对在光激发条件作用下分子纳米结中的分子的振动效应进行探讨.

在我们的计算中采用电极与分子的弱耦合近似, 取 $\hbar\Gamma$ 为 1 meV, 由于实验上加在同类系统上的电压最高为 1.6—6 V, 我们假设加在两个电极上的电压不超过 5 V, 取分子激发态和基态间的能量差为 2 eV.

3. 结果和讨论

3.1. 忽略分子的振动效应

在这部分中我们首先忽略单分子中振动态仍

然在电极分子弱耦合条件下考虑顺序电荷转移过程来理解基本的电荷转移规律. 首先我们定义物理量电离能

$$E_{1a,0b} = E_{1a} - E_{0b}. \quad (17)$$

我们所关心的在费米面附近的电离能, 同时在光激发条件下部分电子被激发至激发态, 因此我们关心的电离能主要有 $E_{1g,0g} = E_{1e,0e} = E_{10}$, $E_{1g,0e} = E_{10} - (E_{0e} - E_{0g})$ 以及 $E_{1e,0g} = E_{10} + (E_{0e} - E_{0g})$, 电离能级的结构示意图如图 1 所示. 在本文中我们假设 E_{10} 为一正值(在图 2 中我们取 E_{10} 为 0.2 eV), 即带负电荷分子的能量高于电中性分子的能量. 在左右两个电极没有加电压条件下, 左右两个电极的费米能级相等, 低于费米能级的电离能 $E_{1g,0e}$ 使电极中的电子注入分子, 而高于费米能级的电离能级使电子流出分子, 不能形成恒定电流, 因此即使在光激发条件下分子纳米结中也没有净电流. 在所加电压在 $\mu_0 + \frac{|e|V}{2} \leq E_{10}$ 范围内, 若不考虑分子的振动效应, 分子结中没有净电流(如图 1(a) 和图 2 中 $V \leq 0.4$ V 的区域).

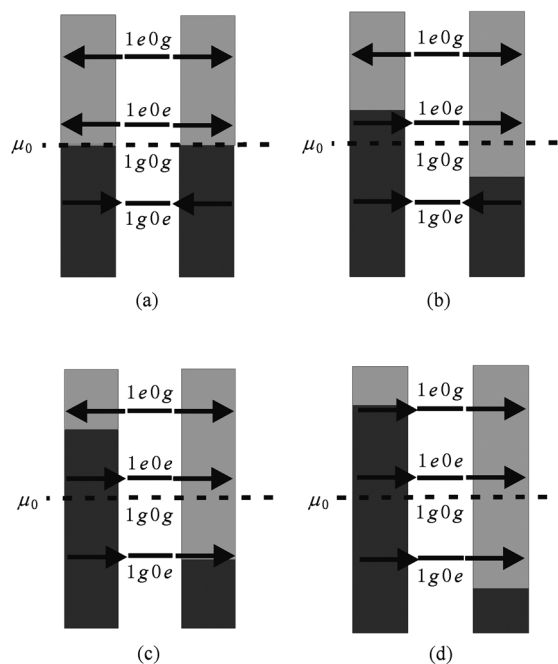


图 1 在不同外加电压作用下分子纳米结中电离能级示意图: 左右两边表示金属电极, 深灰色表示电子的占据态, 浅灰色表示电子的未占据态, μ_0 表示没有外加电压时的费米能级, $1a0b$ 表示不同的电离能级 $E_{1a,0b}$, 箭头表示电荷的输运方向

如果加在分子纳米结上的电压进一步增加, 使左电极上的费米面大于 E_{10} , 左电极电荷经过电离

能级 $E_{1g,0g}$ 到达右电极, 纳米结中有电流通过. 在光激发条件下电荷经由电离能 $E_{1e,0e}$ 的电荷转移通道开启, 但通过纳米结的电流强度并没有增加, 这是因为在我们模型中只考虑一个激发态, 光激发条件下激发态和基态上的电荷分布之和等于没有光激发时基态的电荷分布, 这个电流也在一定范围内保持恒定 (如图 1(b) 和图 2 中 $0.4 \text{ V} < V \leq 3.6 \text{ V}$ 的区域). 当电压进一步增加并在 $|E_{1g,0e}| < \mu_0 + \frac{|e|V}{2} \leq E_{0e,0g}$ 范围内时经过电离能 $E_{1g,0e}$ 的电荷转移通道打开, 纳米结中的电流强度进一步增加, (如图 1(c) 和图 2 中 $3.6 \text{ V} < V \leq 4.4 \text{ V}$ 的区域), 如果所加电压进一步增加满足 $\mu_0 + \frac{V}{2} \geq E_{1e,0g}$, 经由 $E_{1e,0g}$ 的电荷转移通道形成, 在这个电压条件下参与电荷转移的所有的电子态达到平衡, 各个分电流也保持相等 (如图 1(d) 和图 2 中 $V > 4.4 \text{ V}$ 的区域), 光激发不影响纳米结中总电流的大小. 由图 2 我们看到如果不考虑分子的振动能级, 光激发作用不能使 Franck-Condon 阻滞消失, 且光激发作用下系统的总电流与没有光激发下系统的总电流相等, 这是因为在光激发条件下激发态的电荷占据率增加使分电流 $I_{0e,1e}$ 的强度增加, 同时分子基态的电荷占据率减小使得分电流 $I_{0g,1g}$ 强度减小, 而在基态和激发态的电子占据之和为 1.

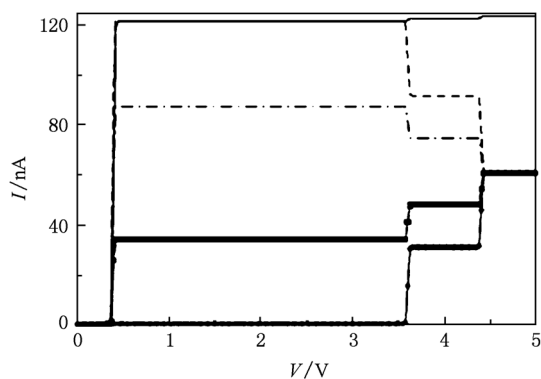


图 2 分子纳米结中忽略分子的振动效应的 $I-V$ 特性曲线. 其中实线为系统的总电流 (有无光激发作用下, 总电流保持一致), 虚线: 无光激发作用下的分电流 $I_{0g,1g}$, 圆圈连线: 无光激发作用下的分电流 $I_{0e,1e}$, 点划线: 光激发作用下的分电流 $I_{0g,1g}$, 方形连线: 光激发作用下的分电流 $I_{0e,1e}$.

3.2. 分子的振动效应

在这部分中我们考虑分子纳米结在电荷传输

过程的振动效应, 需要注意的是理论上需要考虑无限多个振动态, 这里我们为了讨论的简便在每个电子能级上只考虑 5 个振动能级. 首先我们考察在没有光激发和光激发条件下的 $I-V$ 特性曲线如图 3 所示 (我们取 $\hbar\omega_{\text{vib}} = 50 \text{ meV}$), 我们看到在没有光激发条件下在电极两端的电压小于 E_{10} 的范围内没有净电流形成 (方形连线). 而在光激发条件下, 在很小的电压作用下分子纳米结中就有净电流, 且电流强度呈台阶式增加. 我们仍然可以以电离能的角度进行讨论. 在考虑电子振动能级条件下, 电离能可以定义为

$$E_{1qu,0bv} = E_{1qu} - E_{0bv}. \quad (18)$$

这里 μ 和 ν 表示振动量子数, E_{10} 指的是电离态和电中性态的相应电子态振动基态之间的能量差. 这里我们感兴趣的电离能有

$$E_{1gu,0gv} = E_{1qu,0ev} = E_{10} + (\mu - \nu)\hbar\omega_{\text{vib}}. \quad (19)$$

以及

$$E_{1gu,0ev} = E_{10} - (E_{0ev} - E_{1gu}). \quad (20)$$

ω_{vib} 为振动频率, 其他电离能级比如 $E_{1qu,0gv}$ 由于远离电极的费米面我们在这一部分中不再考虑. 在 0 电压下的电极的费米能级以及上面列举的电离能示意图如图 4 所示. 在没有光激发条件下, 在 $\frac{|e|V}{2} < E_{10}$ 的电压范围内分子电离态的电荷占据为 0, 即在电离能 $E_{1gu,0gv}$, $E_{1qu,0ev}$ 及 $E_{1gu,0ev}$ 没有电荷占据, 没有净电流形成. 若光激发作用在分子上, 在 0 电压下, 分子电离态的基态和激发态上都有电荷分布, 这样经由分子电离能级 $E_{1gu,0gv}$, $E_{1qu,0ev}$ 和 $E_{1gu,0ev}$ 的电荷转移通道形成, 分子纳米结中有电流通过. 由图 3 我们还可以看到在电极两端的电压小于 0.9 V 的范围内, 分子纳米结中的电流呈台阶式增加. 由于我们这里为了讨论方便只取了 5 个振动能级, 这样电离能 $E_{1gu,0gv}$ 及 $E_{1qu,0ev}$ 有 10 条能级, 电流开始经由最低电离能的电荷转移, 这样在纳米结的 $I-V$ 曲线中可以观察到 10 个台阶. 对于没有光激发的情况, $I-V$ 曲线中可以观察到 5 个台阶 (如图 3 中的方形连线). 当电压达到 0.9 V 时, 所有经由电离能 $E_{1gu,0gv}$ 或 $E_{1qu,0ev}$ 的电荷转移都已开启, 系统中的总电流保持恒定. 当所加电压使右电极上的费米能级达到 $E_{1gu,0ev}$ 的最高能级时, 新的电荷转移通道形成, 电流增加, 我们在本文中就不再讨论了.

3.3. IVR 效应

在前面的讨论中我们认为分子纳米结的电荷

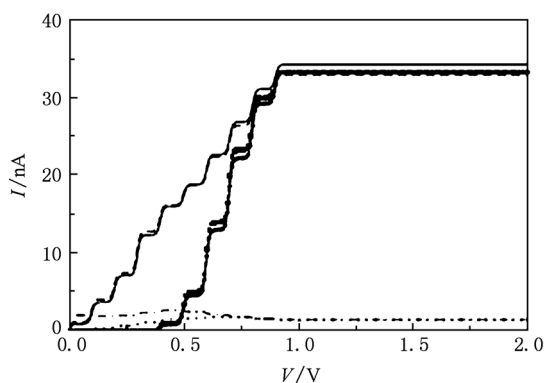


图3 考虑分子的振动能级分子纳米结中的 I - V 特性曲线. 方形连线: 没有光激发作用下的总电流; 圆圈连线: 没有光激发作用下的分电流 $I_{0g \rightarrow 1g}$; 实线: 光激发作用下的总电流; 虚线: 光激发作用下的分电流 $I_{0g \rightarrow 1g}$; 点划线: 光激发作用下的分电流 $I_{0e \rightarrow 1g}$; 点线: 光激发作用下的分电流 $I_{0e \rightarrow 1e}$

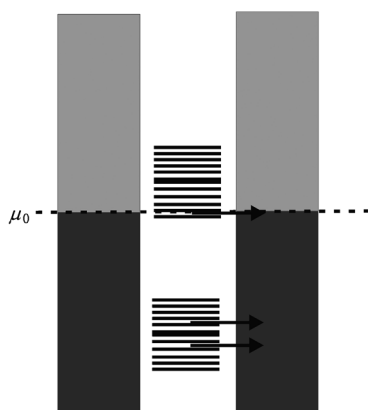


图4 没有外加偏压作用下分子纳米结的电离能级示意图: 左右两边表示金属电极, 深灰色表示电子的占据态, 浅灰色表示电子的未占据态, μ_0 表示没有外加电压时的费米能级, 中间的短横线表示不同的电离能级, 上面为 $E_{1gu,0gv}$ 或 $E_{1qu,0ev}$, 下面为 $E_{1gu,0ev}$, 箭头表示电荷的运输方向

转移过程中从反应坐标到次级坐标的驰豫时间相对于电荷运输的时间无限长, 忽略了由于分子反应坐标与次级坐标以及电子库之间的能量耗散过程即忽略了 IVR 效应对分子纳米结中电流-电压特性的影响. 在本文中我们考虑的是电极和分子间弱耦合条件下的顺序电荷转移, 电荷注入效率的参数为 $\hbar\Gamma$, 我们可以用 $1/\Gamma$ 来估计注入电子在分子内的驻留时间, 本文中我们取 $\hbar\Gamma = 1$ meV, 则 $1/\Gamma$ 为 658 fs, 这样外场作用下顺序电荷转移所对应的电流响应大约在皮秒量级. 若电荷转移过程中的能量耗散过程也在皮秒量级, 我们需要考虑 IVR 效应对分

子结中电流-电压特性的影响.

图5 为在没有光激发和光激发条件下不同 IVR 强度下分子纳米结中 I - V 曲线 (在这里我们取足够的振动能级). 首先我们看没有光激发作用下分子纳米结的 I - V 曲线, 所加电压在一定范围内 ($V < 1$ V, 这里为了明显观察光激发作用下的电流开启, 我们将 E_{10} 设为 0.5 eV) 没有电流通过 (Franck-Condon 阻滞), 随着电压的增加电流随电压呈台阶式增加. 我们看到随着 IVR 参数的增加, Franck-Condon 阻滞电压没有发生变化, 但对应的电流强度发生了明显变化, IVR 强度越强, 电压较低条件下的电流越小. IVR 强度越强表示从反应坐标到热反应浴的能量转移时间越短, 分子的振动激发态上的电荷占据越小, 大部分电子占据在分子的振动激发态上. 在 Franck-Condon 阻滞电压范围内, 分子电离态的电荷占据为 0, 经由电离态 $E_{1gu,0gv}$, $E_{1qu,0ev}$ 及 $E_{1gu,0ev}$ 的电荷转移通道不能形成. 而当 $\frac{|e|V}{2} \geq$

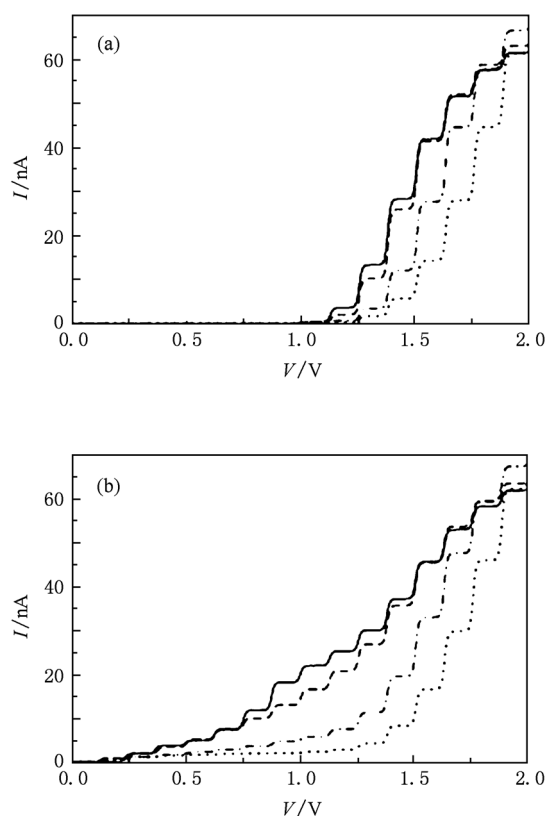


图5 不同 IVR 效应下分子纳米结 I - V 特性曲线 (a) 没有光激发作用下的 I - V 特征曲线; (b) 光激发作用下的 I - V 特性曲线. 实线: $J = 0$, 虚线: $J = 0.01$ meV, 点划线: $J = 0.1$ meV, 点线: $J = 1$ meV

E_{10} 时经由电离能 $E_{1gu,0gv}$ 的电荷转移逐步开启,在瞬间 IVR 条件下电荷转移从 $E_{0gv=0}$ 开始,但作为终态的振动激发态仍然可能,即 $E_{10} + \mu\hbar\omega_{vib}$ 作为电荷转移通道,电荷转移通道相对于无限长 IVR 时间来说大大缩减,因此瞬间 IVR 对应的电流强度降低.若有光激发作用在分子上,则在电压很小时分子纳米结中的电流就为一个有限值,从电离能角度来说,这时中性态分子的电子被激发至其激发态,经由电离态 $E_{1gu,0gv}$ 及 $E_{1qu,0ev}$ 的电荷转移通道形成,即形成净电流,并且电流呈台阶式增加,我们看到在外加电压在 2 V 附近,有无光激发作用下的电流强度大致相同,光激发作用下可以发现电流有更多的台阶,说明有更多的电离态参与电荷输运过程.光激发作用在低电压下对电流的控制明显,能够使 Franck-Condon 阻滞消失,而在高电压作用下对电流的控制不明显.在较强 IVR 作用下(瞬间弛豫过程),电荷参与输运时主要占据分子的振动基态,这样参与电荷输运的电荷转移通道大大缩减了,因此净电流强度也大大减小.

4. 结 论

为了深入探讨在光激发作用下“金属纳米电极/单分子/金属纳米金属电极”中的顺序电荷转移过程,本文应用密度矩阵理论描述分子纳米结系统的输运过程,在弱耦合近似下以忽略分子的振动能级作为出发点从电离能的角度研究了分子的振动能级在电荷输运中的作用.研究发现如果没有分子的振动能级参与,光激发作用不能改变分子纳米结中的电流, Franck-Condon 阻滞在光激发作用下不能消除.若考虑分子的振动态,分子纳米结中 I - V 关系呈台阶式增加,在光激发作用下 Franck-Condon 阻滞消失,且光激发作用下 I - V 关系曲线的台阶数目多,这与参与电荷输运的电离态的数目有关.此外我们还对分子纳米结中电荷输运过程中的 IVR 现象进行了研究,研究发现在瞬间 IVR 作用下电荷参与输运时主要占据分子的振动基态,这样参与电荷输运的电荷转移通道大大缩减了,因此净电流强度也大大减小.

- [1] Stipe B C, Rezaei M A, Ho W 1999 *Rev. Sci. Instrum.* **70** 137
- [2] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 206102
- [3] May V, Kühn O 2006 *Chem. Rev. Lett.* **420** 192
- [4] May V, Kühn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115440
- [5] Ng M K, Lee D C, Yu L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 11862
- [6] Geng H, Hu Y, Shuai Z, Xia K, Gao H, Chen K 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 19098
- [7] Gaudioso J, Laudon J L, Ho W 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1918
- [8] Park H, Park J, Lim A K L, Anderson E H, Alivisatos A P, McEuen P L 2000 *Nature (London)* **407** 57
- [9] Joachim C, Ratne M A 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **102** 8800
- [10] Song H, Kim Y, Jang Y H, Jeong H, Reed M A, Lee T 2009 *Nature* **462** 1039
- [11] Huo X X, Wang C, Zhang X M, Wang L G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4955 (in Chinese) [霍新霞、张秀梅、王利光 2010 物理学报 **59** 4955]
- [12] An Y P, Yang C L, Wang M S, Ma X G, Wang D H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2010 (in Chinese) [安义鹏、杨传路、王美山、马晓光、王德华 2010 物理学报 **59** 2010]
- [13] Galperin M, Ratner M A, Nitzan A 2005 *J. Chem. Phys.* **121** 11965
- [14] Li Z L, Wang C K, Luo Y, Xue Q K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1490 (in Chinese) [李宗良、王传奎、罗毅、薛其坤 2004 物理学报 **53** 1490]
- [15] Chen L, Hu Z, Zhao A, Wang B, Luo Y, Yang J, Hou J G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 146803
- [16] Welack S, Maddox J B, Esposito M, Harbola U, Mukamel S 2008 *Nano Lett.* **8** 1137
- [17] Li G, Schreiber M, Kleinekathofer U 2007 *Euro. Phys. Lett.* **79** 27006
- [18] Li G, Welack S, Schreiber M, Kleinekathofer U 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075321
- [19] May V, Kühn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115439
- [20] Zhang Y, Wang L X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5412 (in Chinese) [张元、王鹿霞 2010 物理学报 **59** 5412]
- [21] Wang L, May V 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 4179
- [22] Wang L, May V 2010 *Chem. Phys.* **375** 252

Vibrational effect on external field control of charge transmission in molecular nano-junction*

Li Jin-Hua, Wang Lu-Xia[†]

(Department of Physics, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 28 January 2011; revised manuscript received 4 March 2011)

Abstract

With the weak-coupling approach in molecular vibrational normal coordinate, the charge transmission under external optical field through molecular nano-junction is studied. From the charging energy point of view, the sequential charge transmission is analyzed and the current-voltage characteristics under external optical field are studied. It is found that the vibrational effect of molecule is the key factor of the removal of Franck-Condon blockage under external optical field. Furthermore, the effects of charging energy and intra-molecular vibrational energy redistribution (IVR) in charge transmission under external optical field are studied in detail.

Keywords: Franck-Condon blockage, vibrational effect, current-voltage characteristics

PACS: 73.63.-b, 63.20.kd, 78.20.Jq

* Project supported by the Fundamental Research Fund for Central Universities of China, and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174029).

[†] Corresponding author. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn