

# 红外光激发作用下分子导电纳米结的非弹性电流研究\*

张元 王鹿霞<sup>†</sup>

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2010年7月1日收到; 2010年7月26日收到修改稿)

将“金属-单分子-金属”模型化为分子导电纳米结,应用扩展主方程方法研究了红外光激发作用下弱耦合分子导电纳米结的非弹性电流的传导过程.分别采用偶极跃迁的指数耦合、平方耦合以及线性耦合模型描述红外光场与分子的相互作用,研究了不同光场作用下非弹性电流与所加电压的关系,并讨论了分子内振动能重新分布效应对电流-电压特性的影响.

**关键词:** Franck-Condon 阻滞, 非弹性电流, 电流-电压特性, 红外光激发

**PACS:** 73.63.-b, 63.20.Kd, 78.20.Jq

## 1. 引言

电子器件近年来趋向小型化发展,基于硅材料的电子器件已经接近于其尺寸极限,因此研究具有纳米尺度的功能器件材料成为当今科学研究工作的一个热点,用分子器件完全代替硅材料器件也成为分子电子学的发展目标.分子器件中最简单和最基础的单元可以看作是由单分子连接在两个具有纳米结构的金属电极间所组成的系统,我们称其为分子导电纳米结<sup>[1]</sup>,如图1示,若在两电极间加足够大的电压,分子中将有电流通过.用扫描隧道显微镜研究吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄基片上的镀铜单酞化青染料分子的电子输运过程所得到的微分电导曲线表明通过染料分子的电流包含与该分子振动态相关的信息<sup>[2]</sup>,因此研究分子导电纳米结中的电流-电压 ( $I$ - $V$ ) 特性可以作为分析分子结构的一种手段.

在分子导电纳米结的电荷输运的研究中,最初人们主要关注分子的纯电子特性,在此过程中电子被分子的电子态散射,电子在传输过程中保持能量与相位守恒<sup>[3]</sup>,然而随后大量的研究表明电子与分子振动的相互作用对分子导电纳米结电荷输运性质有重要的影响<sup>[4-7]</sup>,理论上将其模型化为电子与

分子振动态的耦合,在此作用下电子的部分能量会转移到分子振动态上,需要考虑能量在分子内部的耗散问题和分子的非平衡态振动效应,相对应的传导电流称之为非弹性电流.正是由于分子振动与传导电子的相互作用使得分子导电纳米结有许多区别于传统半导体材料的新奇效应,如 Franck-Condon 阻滞效应等<sup>[8]</sup>.

关于分子导电纳米结中电流-电压特性研究的理论方法主要有非平衡格林函数方法<sup>[1,3]</sup>,密度矩阵方程<sup>[4]</sup>,扩展的主方程方法<sup>[5-7]</sup>,以及散射理论<sup>[9-11]</sup>等.目前广泛使用的非平衡格林函数方法,其优点是能够将分子的电子结构计算与电流电压特性有效的结合起来<sup>[12,13]</sup>,如文献[12]利用第一性原理计算方法和非平衡格林函数理论,研究了分子的位置取向对分子电子结构以及分子结电输运性质的影响.非平衡格林函数方法还可以通过引入光子自能来考虑光场的作用,如文献[14-17]研究了外场作用下分子的不同构型间的转变导致的电流开关效应.作为密度矩阵描述的约化形式,扩展主方程的方法通过引入分子的势能面可考虑传导电子与分子振动态的耦合,考虑分子的电子激发态可实现对电子输运过程中的光激发以及退激发过程的模拟,该方法在研究分子与电极弱耦合情况下非

\* 中央高校基本科研业务经费资助的课题.

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

弹性电流的特性方面具有独特的优越性<sup>[6,7]</sup>. 如文献[7]使用扩展主方程方法研究了光激发作用下分子导电纳米结上电荷运输的特性, 表明在共振光激发作用下, 由于分子激发态提供了新的电荷转移通道, 即使小的电压下, 也有电流的存在, 即克服了 Franck-Condon 阻滞. 在其研究工作中, 光场与分子的耦合是在 Condon 近似下进行的, 即偶极跃迁只与电子态有关, 光场与分子的耦合使得电子在分子的不同电子态间发生跃迁. 我们知道电子占据分子的不同振动能级会形成瞬间偶极矩, 若外加光激发在红外光场范围内, 红外光场将通过分子的瞬间偶极矩与分子发生相互作用, 从而导致电子在分子的不同振动态间发生跃迁. 红外光激发作用下分子导电纳米结中的电流如何变化, Franck-Condon 阻滞能否在其作用下消失, 分子内振动能重新分布 (intramolecular vibrational energy redistribution, IVR) 效应与传导电流的关系等都将是非常有趣的课题. 本文就分子导电纳米结在红外光激发作用下非弹性电流的各种效应展开讨论, 其中第二部分主要介绍我们的理论模型、相关公式及系统所用的参数, 第三部分为相关的理论模拟结果及相应讨论, 最后给出我们的结论.

## 2. 理论模型及相关参数

### 2.1. 物理模型

本文讨论的是分子导电纳米结在弱耦合条件下电子的无隧穿顺序转移过程, 其导电纳米结的结构示意图如图 1 所示, 能级结构示意图如图 2 所示. 为了简单起见, 我们假设分子中有一个振动模与电子转移密切相关, 我们将其称之为振动主坐标 (又称为反应坐标), 用  $Q$  来表示. 在我们的模型中不关注某个特殊分子而是引用一些关键参数来表征其性质. 振动主坐标下电子的势能面采用简谐近

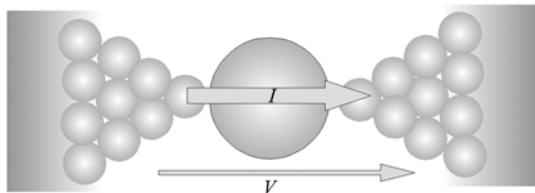


图 1 分子导电纳米结的结构示意图: 两端为金属电极, 中间部分为分子, 当金属两端加一定电压  $V$  时, 分子导电纳米结中有电流  $I$  通过

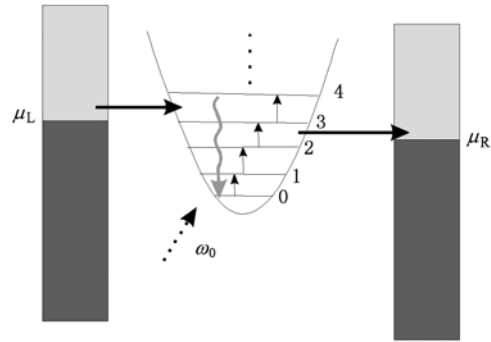


图 2 红外光激发作用和一定电压下金属电极与分子间的电子转移示意图:  $\mu_L$  和  $\mu_R$  为左右两个金属电极的费米能级, 中间为分子中一个振动坐标的势能面及其振动能级, 虚箭头表示红外光激发的作用,  $\omega_0$  为红外光场频率, 弯曲箭头表示 IVR 效应

似, 分子的其他振动模看作系统的热学库, 振动主坐标与其他振动模的相互作用引起能量耗散<sup>[5]</sup>. 对应于不同的分子电离态, 分子的电子振动态波函数为

$$\Psi_{N\mu} = \chi_{N\mu} \phi_N, \quad (1)$$

其中  $\phi_N$  为绝热电子态波函数, 下标  $N$  表示分子中多余电子的数目, 在本文中采用单电子模型, 并假设只有分子的负电电离态和电中性态参与电子转移过程<sup>[7]</sup>, 即  $N=0, 1$ ,  $\chi_{N\mu}$  为相关的振动主坐标波函数,  $\mu$  为振动量子数. 在我们的工作中考虑红外光激发, 这样激发只发生在相同电子态的不同振动态之间, 因此我们只考虑分子的电子基态. 我们假设  $Q_N$  为分子相应电离态的振动平衡位置, 电子转移过程中电子的注入过程会导致分子势能面振动平衡位置的改变, 由此引起的能量变化称为重组能, 表示为

$$\lambda_{M,N} = \frac{\hbar\omega_{\text{vib}}}{4} (Q_M - Q_N)^2, \quad (2)$$

其中  $\hbar\omega_{\text{vib}}$  为分子振动能.

与分子相连接的两个金属电极可以看作是宏观系统, 用巨正则平衡统计算符来描述, 可以将其看作是分子连接的电子库, 并引入电子态密度  $N_X(\Omega)$  来描述金属电极中的连续能带, 下标  $X$  表示左电极 (L) 或右电极 (R). 用  $V$  来表示分子与电极之间的耦合强度, 其大小与所连接电极的电子能量及不同电离分子态间的能量差有关, 其具体形式请参看文献[6]. 分子与外场的耦合是通过分子的偶极矩实现的, 由于本文考虑的是红外光激发, 电子的激发只发生在振动态之间, 因此分子与外场的哈密顿量表示为

$$H_{\text{field}}^N = -\mathbf{E}(t) \sum_{\mu\nu} \mathbf{d}_{\mu\nu}^N |\Psi_{N\mu}\rangle \langle \Psi_{N\nu}|, \quad (3)$$

其中  $\mathbf{E}(t)$  为外场强度,  $\mathbf{d}_{\mu\nu}^N$  为不同振动能级间的偶极跃迁矩阵元, 本文中我们将忽略外场对电极中电子的激发. 在两个金属电极间加上电压后, 若一个金属电极的化学势高于分子的能量, 电子转移就会发生, 即在我们的模型中等效于当带负电电离态的分子的能量  $\hbar\varepsilon_1$  等于中性分子能量  $\hbar\varepsilon_0$  与电极中电子的化学势  $\mu$  之和时, 电极上的电子会转移到分子, 即  $\hbar\varepsilon_1 - \hbar\varepsilon_0 - \mu = 0$ . 为了便于后面讨论, 我们定义如下量:

$$E_{10} = \hbar\varepsilon_1 - \hbar\varepsilon_0 - \mu_0, \quad (4)$$

其中  $\mu_0$  为金属电极间未加电压时, 电极的平衡化学势.

在分子导电纳米结的非弹性电流形成过程中, 电子在分子与电极间的转移率由电极的态密度及电极与分子耦合强度决定. 若对电极使用宽带近似模型处理, 用  $\bar{N}$  表示电极的平均态密度,  $\bar{V}$  为平均耦合强度, 这样可以用

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar^2} \bar{N} |\bar{V}|^2 \quad (5)$$

来表示电子的注入效率.

由于我们考虑的是导电纳米结上的稳定电流, 需要考虑如下的稳定平衡方程

$$\sum_{M\nu} (P_{N\mu}^{\text{stat}} k_{N\mu \rightarrow M\nu} - P_{M\nu}^{\text{stat}} k_{M\nu \rightarrow N\mu}) = 0, \quad (6)$$

其中  $P_{M\mu}^{\text{stat}}$  为稳定后分子的电子振动态  $\psi_{M\mu}$  的电子占据,  $k_{M\mu \rightarrow N\nu}$  为电子振动态总转移率, 其包括分子与电极相互作用转移率  $k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{mol-lead}}$ , 能量耗散引起的转移率  $k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{IVR}}$  以及红外光激发作用转移率  $k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{opt}}$ , 即  $k_{M\mu \rightarrow N\nu} = k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{mol-lead}} + k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{IVR}} + k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{opt}}$ . 关于以上转移率的详细推导请参见文献[6], 这里只给出简单的介绍. 由于考虑分子与电极的弱相互作用, 可以只考虑到二阶转移率, 其表达式为

$$k_{N\mu \rightarrow N+1\nu}^{\text{mol-lead}} = \sum_{X=L,R} k_{N\mu \rightarrow N+1\nu}^{\text{mol-X}} = 2\Gamma |\langle \chi_{N\mu} | \chi_{N+1\nu} \rangle|^2 \times \sum_{X=L,R} f_F(\hbar\varepsilon_{N+1\nu, N\mu} - \mu_X), \quad (7)$$

$$k_{N+1\mu \rightarrow N\nu}^{\text{mol-lead}} = \sum_{X=L,R} k_{N+1\mu \rightarrow N\nu}^{\text{mol-X}} = 2\Gamma |\langle \chi_{N+1\mu} | \chi_{N\nu} \rangle|^2 \times \sum_{X=L,R} [1 - f_F(\hbar\varepsilon_{N+1\mu, N\nu} - \mu_X)], \quad (8)$$

其中  $|\langle \chi_{N\mu} | \chi_{N+1\nu} \rangle|$  与  $|\langle \chi_{N+1\mu} | \chi_{N\nu} \rangle|$  表示不同带电分子的电子振动态之间的 Franck-Condon 因子,  $f_F(E)$  为 Fermi 分布函数,  $\hbar\varepsilon_{N+1\nu, N\mu} = \hbar\varepsilon_{N+1\nu} - \hbar\varepsilon_{N\mu}$  为

电子振动态  $\Psi_{N+1\nu}$  与  $\Psi_{N\mu}$  对应能级之差,  $\mu_X$  为  $X$  电极的化学势, 其值与加在电极间的电压以及分子的位置相关, 在本文中假设电压对称加在两金属电极上, 这样有  $\mu_L = \mu_0 + \frac{1}{2}|e|V$ ,  $\mu_R = \mu_0 - \frac{1}{2}|e|V$ .

在非弹性电子输运过程中, 振动主坐标与其他振动坐标之间的耦合将引起 IVR 效应, 在双线性耦合模型<sup>[19]</sup>下, 这个耦合对应的转移率为

$$k_{M\mu \rightarrow N\nu}^{\text{IVR}} = \delta_{M,N} 2\pi J_M(\omega_{\text{vib}}) \times \{ \delta_{\nu, \mu+1} (\mu+1) n(\omega_{\text{vib}}) + \delta_{\nu, \mu-1} \mu [1 + n(\omega_{\text{vib}})] \}, \quad (9)$$

其中  $n(\omega_{\text{vib}})$  为 Bose-Einstein 分布函数,  $J_M(\omega_{\text{vib}})$  为耦合模谱密度.

在旋波近似 (rotating wave approximation) 下, 红外光激发转移率可以表示为

$$k_{N\mu \rightarrow M\nu}^{\text{opt}} = \delta_{N,M} \frac{2\pi}{\hbar^2} (E_0)^2 |\langle \chi_{N\mu} | \hat{d} | \chi_{N\nu} \rangle|^2 \times \left\{ \frac{\gamma_{N\mu, N\nu}}{(\omega_0 - \varepsilon_{N\mu, N\nu})^2 + \gamma_{N\mu, N\nu}^2} + (\omega_0 \rightarrow -\omega_0) \right\}, \quad (10)$$

上式中  $E_0$  为光场的振幅大小,  $\hat{d}$  为与分子振动态有关的偶极跃迁算符,  $\mathbf{d}_{\mu\nu}^N = \langle \chi_{N\mu} | \hat{d} | \chi_{N\nu} \rangle$  为偶极跃迁矩阵元,  $\gamma_{N\mu, N\nu} = \frac{1}{2} \sum_k (k_{N\mu \rightarrow N\nu}^{\text{IVR}} + k_{N\nu \rightarrow N\mu}^{\text{IVR}}) + \gamma_{\text{pd}}$  为分子电子振动态间跃迁的线性展宽,  $\gamma_{\text{pd}}$  为耗散系数,  $\omega_0$  为红外光场的频率. 红外光激发转移率可以部分被自发光子辐射以及非绝热转移引起的复合过程所平衡, 但文献[7]表明这个作用对分子导电纳米结上的电流影响较小, 因而本文中忽略这个效应.

红外光激发对应的偶极跃迁矩阵元  $\mathbf{d}_{\mu\nu}^N$  与分子的振动量子态  $\mu$  和  $\nu$  相关, 为了简单起见, 我们假设偶极跃迁算符  $\hat{d}$  具有如下三种形式: 1) 指数模型, 即  $\hat{d} = d_N \exp[-\beta(Q - Q_N)]$ , 对应的振动偶极跃迁矩阵元为

$$\mathbf{d}_{\mu\nu}^N = d_N \exp\left(-\frac{1}{2}\beta^2\right) D_{\mu\nu}^{(1)}, \quad (11)$$

其中  $D_{\mu\nu}^{(1)}$  为约化偶极跃迁矩阵元, 满足递推关系

$$D_{\mu\nu}^{(1)} = \frac{-\beta}{\sqrt{\nu}} D_{\mu(\nu-1)}^{(1)} + \frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{\nu}} D_{(\mu-1)(\nu-1)}^{(1)}.$$

2) 平方模型, 设  $\hat{d} = d_N(Q - Q_N)^2$ , 则

$$\mathbf{d}_{\mu\nu}^N = d_N D_{\mu\nu}^{(2)}, \quad (12)$$

其中  $D_{\mu\nu}^{(2)} = \sqrt{(v+1)\mu} \delta_{v+1,\mu} + \sqrt{v(\mu+1)} \delta_{v,\mu+1} + (2\sqrt{\mu\nu}+1)\delta_{\mu,\nu}$ .

3) 线性模型, 设  $\hat{d} = d_N(Q - Q_N)$ , 则

$$d_{\mu\nu}^N = d_N D_{\mu\nu}^{(3)}, \quad (13)$$

其中  $D_{\mu\nu}^{(3)} = \sqrt{v+1}\delta_{\mu,\nu+1} + \sqrt{\mu+1}\delta_{v,\mu+1}$ . 为便于以后讨论, 我们引入能量  $E_N^{(R)} = E_0 d_N$ , 它与光场强度及分子的耦合强度相关.

分子上的电流与左右电极均有关, 当系统稳定时, 由于电流守恒, 分子导电纳米结上的总电流等于通过某个电极上的电流(如左电极), 因此系统总电流可表示为以下两部分电流之和:

$$I_{\text{tot}} = I_{\text{char}} + I_{\text{dischar}}, \quad (14)$$

其中  $I_{\text{char}}$  表示电子由左电极注入分子引起的电流,  $I_{\text{dischar}}$  表示电子流出分子到左电极而引起的电流, 具体表达式分别为

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

$$I_{\text{dischar}} = -|e| \sum_{\mu\nu} k_{1\mu \rightarrow 0\nu}^{\text{mol-L}} P_{1\mu}^{\text{stat}}, \quad (16)$$

上式中  $k^{\text{mol-L}}$  表示分子和左电极之间的电子转移率, 其具体表达式如(7), (8)式所示.

## 2.2. 相关参数

分子振动态的弛豫时间以及光场与分子的作用时间一般为几个 ps, 这就决定了电子在分子上的驻留时间, 为保证电子的顺序转移, 电子由电极到分子的转移时间应小于这个驻留时间, 因而我们取  $\hbar\Gamma = 6 \text{ meV}$ , 其对应的转移时间大约为 0.1 ps. 扫描隧道显微镜实验中加在金属针尖和金属薄膜之间的电压一般为 0—2 V 左右<sup>[20,21]</sup>, 因而在以下的计算中电压范围将局限为 0—2 V. 光谱实验<sup>[18]</sup>表明与分子振动态有关的光谱一般处于红外区域, 其对应的相邻分子振动态的能量差为几十毫电子伏, 因而本文中设  $\hbar\omega_{\text{vib}} = 60 \text{ meV}$ . 由于分子导电纳米结的电流-电压特性一般是在真空低温中进行的, 因而取  $k_B T = 3 \text{ meV}$ , 我们不考虑红外光激发所引起的分子及电极温度的升高. 由 IVR 转移率(9)式可以看出 IVR 效应的大小由  $J_M(\omega_{\text{vib}})$  决定, 在我们的模拟中令不同带电分子态的耦合模谱密度  $J_M(\omega_{\text{vib}})$  相同, 并简写为  $J$ , 称之为 IVR 参数, 同时为了与耦合强度相比较, 取  $\hbar J$  为电子注入效率的 1, 0.5 倍, 即取为 6, 3 meV. 我们令带电分子的能量比中性分子能量高, 取  $E_{10}$  为耦合强度  $\hbar\Gamma$  的 40 倍, 约 250 meV.

由于分子重组能对于不同分子存在差异, 如实验中得到 1, 4-二甲基苯胺分子的重组能为  $720 \pm 20 \text{ meV}$ <sup>[22]</sup>, 本文模拟中取重组能为 565 meV, 对应主坐标下  $Q_1$  与  $Q_0$  的间隔为  $\Delta Q = 6$ . 同时为了说明红外光场与分子的耦合程度对导电纳米结  $I$ - $V$  特性的影响,  $\beta$  将依次取如下值 1, 0.5, 0.1, 0. 综上本文模拟中系统的各参数如下表 1 所设, 如有特殊情况将在文中说明.

表 1 导电纳米结系统参数设置(其中能量以 meV 为单位)

$\hbar\omega_{\text{vib}}$	$\hbar J$	$k_B T$	$E_{10}$	$\beta$	$\Delta Q$
60	0...6	3	250	0...1	6

## 3. 结果和讨论

首先, 我们采用指数模型考虑红外光激发对导电纳米结中  $I$ - $V$  特性的影响, 图 3 给出了不同  $E_N^{(R)}$  下总电流、分子态占据以及平均振动态数目情况. 由图 3(a) 可以看出, 电极两端电压每增加 0.12 V 时, 电流相应上升一个台阶, 当系统中有光场作用时, 如  $E_N^{(R)} = 0.6 \text{ meV}$  和  $E_N^{(R)} = 6 \text{ meV}$  (对应图 3 中的实线和虚线), 在小于 0.12 V 的电压范围内, 系统中就有电流存在, 而无光场作用时(图 3 中的点划线)在小于截止电压  $V = 0.5 \text{ V}$  的范围内系统中无电流, 即存在 Franck-Condon 阻滞. 同时在小于 1 V 的电压范围内,  $E_N^{(R)} = 0.6 \text{ meV}$  相比于  $E_N^{(R)} = 6 \text{ meV}$  的情况下的电流较小, 然而在电压大于 1 V 后, 出现了  $E_N^{(R)} = 0.6 \text{ meV}$  下的总电流反而大于  $E_N^{(R)} = 6 \text{ meV}$  的情况. 为了说明以上现象, 我们需要考察系统稳定后能级的占据情况, 在我们的文章中取  $E_{10} = 250 \text{ meV}$ , 这样中性分子态的稳定性高于带负电分子态, 因而在整个电压范围内  $P_0$  总大于  $P_1$ . 由于我们采用的是低温近似, 电压每增加  $\frac{2\hbar\omega_{\text{vib}}}{|e|}$ , 将有一个分子的振动能级低于电极化学势之下, 形成了另一个直接共振通道, 因此电流呈阶梯状增加. 存在红外光场时, 分子振动态占据处于非平衡分布(振动占据图略), 在电压小于 0.12 V 时, 红外光激发使  $\mu \geq 5$  上的振动态有占据, 这些振动态的能量  $\mu\hbar\omega_{\text{vib}}$  满足  $\mu\hbar\omega_{\text{vib}} \geq E_{10}$ , 因而电子可由电极转移到分子而形成电流, 即克服 Franck-Condon 阻滞, 而在无光场作用时, 发生电子转移要求电极两端电压满足  $\frac{1}{2}|e|V \geq E_{10}$ , 即  $V \geq 0.48 \text{ V}$ , 因此在我们选取的参数下

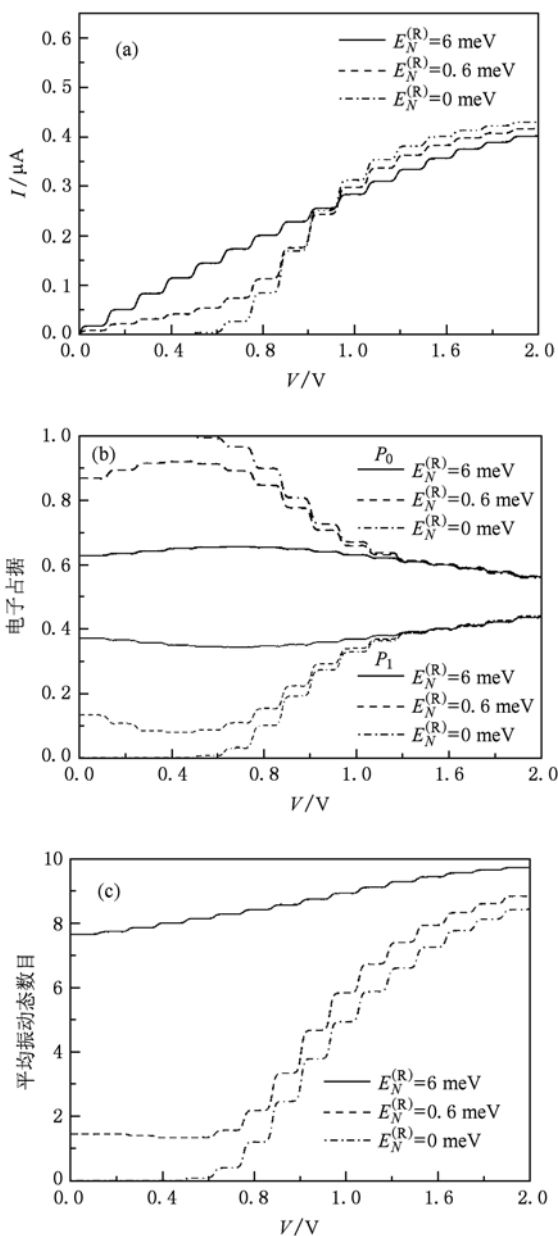


图3 指数模型  $\beta=1$  条件下结中总电流 (a) 分子态占据; (b) 以及平均分子振动态数目; (c) 与电极间所加电压关系

Franck-Condon 阻滞的电压范围为 0.48 V. 若系统中存在光激发, 由光激发转移率(10)式可知, 较强的  $E_N^{(R)}$  所对应的光学激发转移率较大, 且对应的分子高振动态的占据较大, 分子平均振动态数目多, 如图 3(c), 系统中可形成较多的电流通道, 总电流大于无光场及较弱  $E_N^{(R)}$  情况下的总电流, 即在此电压范围内, 结中总电流将主要由参与电流形成的振动态数目决定. 当电极间电压大于 1 V 时, 三种光场作用下的分子占据率以及平均振动态数目趋于一致, 如在  $V=2$  V 时, 分子的电子态占据率完全相同, 但

从振动态占据可知,  $E_N^{(R)} = 0$  和  $E_N^{(R)} = 0.6$  meV 光场下的  $\mu \leq 5$  低振动态占据较大, 如在  $V = 2.0$  V 时  $E_N^{(R)} = 0.6$  meV 对应的中性分子第四振动态的电子占据为  $P_{04} = 0.057$ , 而  $E_N^{(R)} = 6$  meV 对应电子占据比其小了 17%, 因而在此电压范围内导电纳米结上总电流取决于分子低振动态的占据, 这样就解释了电压大于 1 V 下  $E_N^{(R)} = 0$  对应的总电流大于  $E_N^{(R)} = 0.6$  meV 和  $E_N^{(R)} = 6$  meV 所对应的电流的现象. 以上分析说明红外光激发作用使分子的振动态处于非平衡分布, 增加了电子从电极到分子间的电子转移通道, 在低电压范围有利于电流的形成, 可使 Franck-Condon 阻滞消失, 出现了红外光致开关效应, 利用这个性质可构造红外光场控制的分子开关器件.

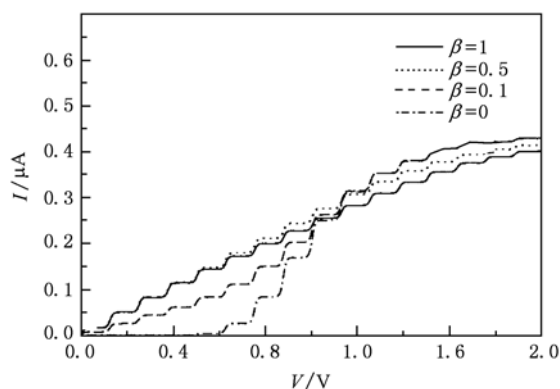


图4 指数模型下不同  $\beta$  对应导电纳米结的  $I-V$  特性曲线,  $E_N^{(R)} = 6$  meV

我们知道红外光激发速率一方面取决于光场的强度, 另一方面取决于光场与分子的耦合程度. 在指数模型中参数  $\beta$  变化对应于耦合程度的变化, 图 4 给出了不同  $\beta$  参数下的  $I-V$  曲线,  $\beta=0$  (点划线) 对应于无光场作用的情况, 因而在范围内存在 Franck-Condon 阻滞, 在小于 1 V 的电压范围内,  $\beta=0.1$  (虚线) 对应的总电流大于  $\beta=1$  (实线) 总电流, 在电压大于 1 V 时情况恰好相反, 并且我们看到  $\beta=0.1$  与  $\beta=0$  所对应的电流曲线几乎重合. 由 (11) 式可以看出随着  $\beta$  减小时, 较低振动态间耦合跃迁与较高振动态间耦合跃迁之比增大, 如  $\beta$  由 1 变为 0.1 时,  $d_{2,1}^N/d_{5,6}^N = 6.50$  变为  $d_{2,1}^N/d_{5,6}^N = 11.67$ , 从前面的分析我们知道由于分子振动态的非平衡分布, 在较小电压范围内, 结上的电流主要由参与电流的振动态数目决定,  $\beta=0.1$  的红外光场对应的分子振动态非平衡分布较弱, 平均振动态数目小于

$\beta=1$  的情况,比如在电压为 0.5 V,  $\beta=0.1$  对应得分子平均振动态数目  $N_{\text{vib}}=1.5$ , 而  $\beta=1$  时  $N_{\text{vib}}=8$ , 因而在此电压范围内,  $\beta=0.1$  红外光作用下结中总电流小于  $\beta=1$  下的总电流. 在电压大于 1 V 范围内, 结中总电流主要由分子低振动态的占据决定, 由于  $\beta=0.1$  对应的非平衡分布较弱, 有利于系统在低振动激发态上的沉积, 从而结上总电流大于  $\beta=1$  情况下的总电流.

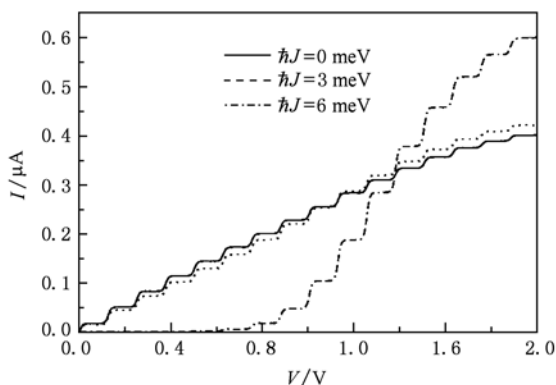


图5 不同 IVR 效应下导电纳米结的  $I$ - $V$  特性曲线

分子主振动坐标与其余振动坐标的耦合是引起 IVR 效应的一个主要来源, IVR 效应越强分子越趋于振动平衡分布, 其与红外光激发作用将部分相抵消, 若 IVR 效应强到一定程度时, 电流阻滞将再次出现, 当电子的注入时间与电子在分子上的驻留时间可比拟时, IVR 效应成为影响纳米结  $I$ - $V$  特性的一个主要因素<sup>[5,7,23]</sup>. 图 5 给出了不同 IVR 强度对应的红外光激发作用下分子导电纳米结的  $I$ - $V$  曲线, 图中在电压小于 1 V 的范围内, 总电流随着  $J$  的增加而减小, 在大于 1 V 电压范围内总电流随  $J$  的增大而增大. 比较强 IVR 效应的  $I$ - $V$  曲线(图 5 点划线)与图 3 中无光场的  $I$ - $V$  曲线(图 3(a)点划线), 我们发现在低电压范围内, 强 IVR 效应的总电流几乎与无光场时的电流相同, 说明在此情况下 IVR 效应完全抑制了红外光场的作用. 由前面的讨论可知, 在较小电压下, 分子导电纳米结中的电流主要由参与电荷运输的振动态数目决定, 随着  $J$  的增大, 分子非平衡振动态占据减小, 平均振动态数目也较小, 因此该电压范围内结上总电流随  $J$  的增大而减小. 而在电压  $V > 0.5$  V 范围内, 分子导电纳米结中的总电流由低振动态的占据决定,  $J$  的增大有利于电子在振动基态上的沉积, 振动基态之间的电荷输运随之增加, 这样在高电压下结中总电流随  $J$  的增

大而增大. 以上分析表明强 IVR 效应可以完全抑制红外光场的作用, 使光致分子开关效应消失.

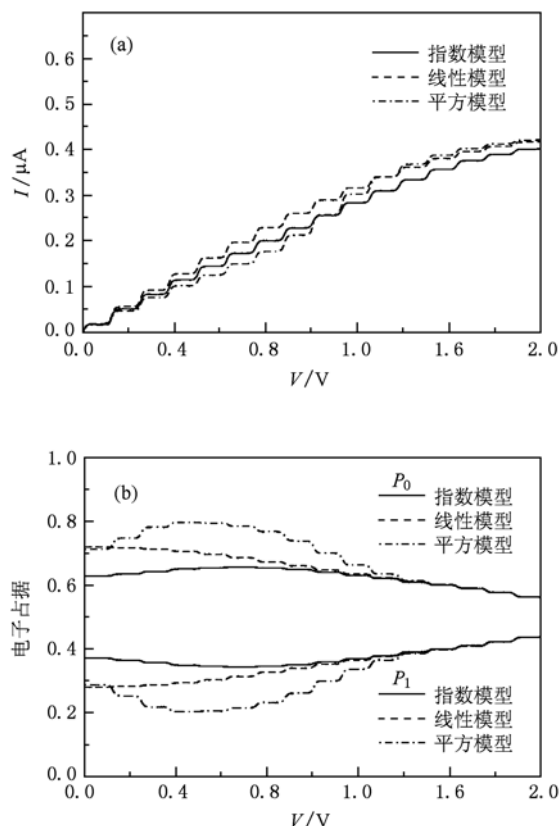


图6 在相同  $E_N^{(R)}$  下不同跃迁振动模式下  $I$ - $V$  曲线及电子态占据与电极间电压关系 (a)不同光激发模型下总电流与电压关系曲线;(b)电子态占有率与电压曲线

本文中关于偶极算符与主振动坐标的关系提出了三种不同的模型, 其对应红外光场与分子耦合引起的不同振动态跃迁模式. 从平方模型、线性模型的偶极跃迁矩阵元(15)和(16)式可以看出, 在此模型中只存在相邻振动态间的光激发跃迁, 对于较高振动能级间的跃迁较大, 而对于指数模型来说, 由(25)式可以看出非相邻能级间也可以发生跃迁, 且低振动态间的跃迁强度大于高振动态间的跃迁强度. 图 6 给出了在相同  $E_N^{(R)}$  下不同跃迁振动模式下  $I$ - $V$  曲线及电子态占据与电极间电压关系, 图中表明在相同电压下, 三条  $I$ - $V$  曲线在大致相同的范围内变化, 说明三种模型对  $I$ - $V$  曲线并无实质的影响. 仔细地观察图 6, 我们发现三种光激发模型下 Franck-Condon 阻滞均消失, 平方模型对应的总电流在  $V \leq 1.2$  V 范围内小于指数模型, 而在  $V \geq 1.2$  V 范围内大于指数模型. 可以从分子振动态的非平衡分布对其进行解释(振动能级占据图略), 在  $V \leq$

1.2 V 的电压范围内,平方模型对应的负电电离态分子的电子振动基态和激发态的电子占据小于指数模型下的相应值,如图 6(b) 所示,导致其对应总电流较小,在  $V \geq 1.2$  V 电压范围内,各个模型的电子态占据趋于一致,但对应的相同电子态下振动态占据分布存在差异,平方模型下较低振动态占据大于指数模型,因而其电流大于指数模型. 以上分析表明,若红外光场与分子存在耦合,红外光激发均能使 Franck-Condon 阻滞消失,耦合类型差异对总电流影响不大.

#### 4. 结 论

本文研究了红外光激发作用下分子导电纳米

结的非弹性电流以及相应的电子占据和平均振动态数与电压的关系,分别采用分子与红外光场耦合的指数模型、平方模型、线性模型,研究了光场强度、耦合程度、IVR 效应及红外光场耦合模型对非弹性电流的影响. 研究表明不同模型下的红外光激发均能使低电压下的 Franck-Condon 阻滞消失,这一现象是因为光场作用引起分子的振动态非平衡分布,增加了电子从电极到分子间的电子转移通道,利用这一现象可以设计红外光场控制的分子开关器件,红外光激发在低电压范围内有利于电流的形成,而在高电压范围内会阻碍电流的进一步增大;IVR 效应使分子振动态趋于平衡分布,其与红外光激发作用将部分抵消,足够强的 IVR 效应将完全抑制红外光场的作用,可使 Franck-Condon 阻滞再现.

- [1] Galperin M, Nitzan A, Ratner M A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045314
- [2] Qiu X H, Nazin G V, Ho W 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 206102
- [3] Mii T, Tikhodeev S G, Ueba H 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205406
- [4] Harbola U, Esposito M, Mukamel S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235309
- [5] May V, Kühn O 2006 *Chem. Rev. Lett.* **420** 192
- [6] May V, Kühn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115439
- [7] May V, Kühn O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115440
- [8] Koch J, Oppen F 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 206804
- [9] Kaun C C, Seideman T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 226801
- [10] Li Z L, Wang C K, Luo Y, Xue Q K 2005 *Chin. Phys.* **14** 1036
- [11] Zou B, Wang C K, Luo Y, Xue Q K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1341 (in Chinese) [邹斌、李宗良、王传奎、薛其坤 2005 物理学报 **54** 1341]
- [12] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4884 (in Chinese) [夏蔡娟、房常峰、胡贵超、李冬梅、刘德胜、解士杰 2007 物理学报 **56** 4884]
- [13] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J, Zhao M W 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3148 (in Chinese) [夏蔡娟、房常峰、胡贵超、李冬梅、刘德胜、解士杰、赵明文 2008 物理学报 **57** 3148]
- [14] Derosa P A, Seminario J M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 471
- [15] Emberly E G, Kirzenow G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 188301
- [16] Zhang C, Du M H, Cheng H P, Zhang X G, Roitberg A E, Krause J L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 158301
- [17] Pati R, Karna S P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 1555419
- [18] Haken H, Wolf H C 1999 *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry* (China: Beijing World Publishing Corporation) p145
- [19] May V, Kühn O 2004 *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (2st ed) (German: WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA) p141
- [20] Wu S W, Nazin G V, Ho W 2008 *Phys. Rev. B* **77** 205430
- [21] Hartle R, Benesch C, Thoss M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146801
- [22] Gruhn N E, Macías-Ruvalcaba N A, Evans D H 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 5650
- [23] Zhang Y, Wang L X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 231 (in Chinese) [张元、王鹿霞 2010 物理学报 **59** 231]

# Theoretical study of inelastic current in molecular nano-junction excited by infrared field\*

Zhang Yuan Wang Lu-Xia<sup>†</sup>

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

(Received 1 July 2010; revised manuscript received 26 July 2010)

## Abstract

Molecular nano-junction is modeled by ‘metal/single molecule/metal’ structure. With the generalized master equation method, the inelastic current induced by the sequential charge transmission through the junction is studied under the excitation of infrared fields in the case of weak lead-molecule coupling. The interaction between infrared field and molecule is described with the models of exponential coupling, square coupling, and linear coupling respectively. In the excitation of varieties of infrared fields, the inelastic current-voltage characteristics and the effects of intramolecular vibrational energy redistribution are discussed.

**Keywords:** Franck-Condon blockage, inelastic current, current- voltage characteristics, infrared excitation

**PACS:** 73.63.-b, 63.20.Kd, 78.20.Jq

---

\* Project supported by the Fundamental Research Fund for Central Universities.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: luxiaawang@ sas.ustb.edu.cn