

PACS numbers: 05.60.-k, 72.10.Bg, 73.40.Gk, 73.63.Rt, 82.20.Xr, 82.35.Cd, 85.65.+h

Механизмы включения/выключения туннельного и прыжкового микротоков в наномолекулах

Н. В. Коваль, Ю. А. Черний*, Э. Г. Петров

*Институт теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова НАН Украины,
ул. Метрологическая, 14^а,
03680, ГСП, Киев-143, Украина*

**Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
просп. Акад. Глушкова, 6,
03187 Киев, Украина*

Исследовано поведение туннельного и прыжкового токов при быстром включении/выключении разности потенциалов на электродах в системе «электрод–молекула–электрод» как в случае нерезонансной, так и резонансной трансмиссии электронов через молекулу. На примере молекулы с одной активной молекулярной орбиталью показано, что при неидентичной связи молекулы с каждым из электродов токи включения и выключения могут на несколько порядков превосходить стационарные токи через молекулу, причем токи включения и выключения особенно велики при резонансном режиме трансмиссии. Эффект связан с кинетической перезарядкой молекулы, вызванной неупругими прыжковыми процессами между молекулой и электродами.

Досліджено поведінку тунельного та стрибкового струмів при швидкім включенні/вимиканні різниці потенціалів на електродах у системі «електрода–молекула–електрода» як у випадку нерезонансної, так і резонансної трансмісії електронів через молекулу. На прикладі молекули з однієї активною молекулярною орбіталею показано, що при неіdentичнім зв'язку молекули з кожною з електрод струми включення й вимикання можуть на кілька порядків перевищувати стаціонарні струми через молекулу, причому струми включення й вимикання особливо великі при резонансним режимі трансмісії. Ефект пов'язаний з кінетичним перезарядженням молекули, викликаним непружними стрибковими процесами між молекулою та електродами.

Tunnelling and jumping current behaviour at fast on/off voltage switching for both off-resonant and resonant electron transmission is studied in the system 'electrode–molecule–electrode'. As shown for the molecule having a single active molecular orbital, taken as an example, in the case when links of

this molecule with the electrodes are not identical, on/off currents can be higher by several orders of magnitude than stationary currents through the molecule. Switching-on/off currents are especially large at resonant transmission. This effect is caused by kinetic recharge of molecule that is associated with inelastic jumping processes among the molecule and the electrodes.

Ключевые слова: туннельный и прыжковый токи, перезарядка молекулы, нерезонансная и резонансная трансмиссии.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование механизмов электронного транспорта в молекулярных структурах остается актуальной задачей современной физики, что связано с использованием отдельных молекул, полимеров и органических полупроводников в различного рода оптических и электронных устройствах. В последние годы возрос интерес к молекулам как элементной базы для электроники. Предполагается, что во многих аспектах молекулярная электроника может стать серьезной альтернативой существующей кремниевой электронике. Примерами возможных компонент в устройствах молекулярной электроники являются отдельные молекулы и их соединения [1–4], молекулы, самособирающиеся в монослои [5], а также углеродные нанотрубки [6] и нанопровода [7]. В настоящее время усилия направлены на выяснение механизмов электронного и дырочного транспорта через молекулярные структуры. В большинстве теоретических работ для исследования квантового транспорта электронов используют формализм Ланде–Буттикера [8]. Этот формализм дает возможность расчета туннельного стационарного тока, формируемого невзаимодействующими электронами при их движении через мезо- и наноскопические системы, соединяющие макроскопические электроды. Сложности возникают, когда в процессе электронной трансмиссии через молекулу, происходит перезарядка молекулы, что особенно существенно при резонансном транспорте. Учет корреляционных эффектов, связанных с перезарядкой молекулы, более удобно проводить, используя метод неравновесной матрицы плотности. Исследования показали [9–11], что указанный метод позволяет корректно описывать вклад упругого (туннельного) и неупругого (прыжкового) путей переноса электронов в формирование тока через молекулу и молекулярный провод как с учетом, так и без учета электронных корреляций. Кроме того, во многих случаях результаты можно представить в аналитической форме и тем самым проследить влияние ряда параметров (температуры, энергетических характеристик проводящей системы, связей с электродами и т.д.) на эффективность трансмиссии

электронов. Метод учитывает также диссипацию энергии, обусловленную взаимодействием электронной системы с колебаниями в молекуле. Следует отметить, что основная масса работ, как теоретических [9–16], так и экспериментальных [17–20], посвящена исследованию свойств молекулярной проводимости в условиях стационарного тока. В то же время вопросы, связанные с влиянием переходных процессов на проводящие молекулы и установление рабочего режима, на сегодняшний день нуждаются в дальнейшем прояснении. В данной работе рассматриваем эффекты включения и выключения тока в системе «электрод–молекула–электрод». Особое внимание уделено выяснению реакции системы на переходные процессы, предшествующие установке стационарного транспортного режима и, таким образом, стационарного тока.

2. МОДЕЛЬ И БАЗОВЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрение механизмов включения/выключения тока в молекулах проводится с использованием модели, где каждый из уровней молекулы энергетически хорошо отделен от остальных молекулярных уровней. Молекула вставлена между электродами, энергетическая структура каждого из которых задается зоной проводимости и представляет собой квазинепрерывный набор состояний. Для понимания процессов установления стационарного тока в системе «левый электрод–молекула–правый электрод» (LMR-система) рассматривается случай, когда электронный уровень молекулы, относящийся к нижней незанятой молекулярной орбитали (ННМО), хорошо отделен от остальных незаполненных электронных уровней молекулы. При этом предполагается, что в рассматриваемом диапазоне разности потенциалов V между электродами вклад удаленных энергетических уровней в формирование тока является незначительным и потому при рассмотрении процессов трансмиссии электронов через молекулу вкладом более высоких по энергии молекулярных орбиталей (МО) можно пренебречь. Таким образом, транспортируемый через молекулу электрон может занять (реально или виртуально) уровень, относящийся только к ННМО. В конкретных физических условиях выделенный энергетический уровень может быть как локализованным (создаваемый, например, отдельным атомом металла, входящим в структуру молекулы), так и делокализованным по группе атомов.

2.1. Гамильтониан LMR-системы

Ниже исследуются механизмы электронного транспорта в немагнитной LMR-системе в отсутствие внешнего магнитного поля. По-

этому электронный гамильтониан рассматриваемой LMR-системы может быть представлен в следующем виде:

$$H_{\text{LMR}} = H_{\text{leads}} + H_{\text{mol}} + V_{\text{leads-mol}} \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое

$$H_{\text{leads}} = \sum_{r=L,R} \sum_{\mathbf{k},\sigma} E_{r\mathbf{k}} a_{r\mathbf{k}\sigma}^+ a_{r\mathbf{k}\sigma} \quad (2)$$

относится к гамильтониану электродов ($E_{r\mathbf{k}}$ — энергия электрона с волновым вектором \mathbf{k} в зоне проводимости r -го электрода; $a_{r\mathbf{k}\sigma}^+$, $a_{r\mathbf{k}\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения электрона с проекцией спина σ). Второе слагаемое в (2) представляет гамильтониан молекулы. Его конкретная форма определяется числом молекулярных уровней и количеством избыточных электронов, занимающих эти уровни. Обозначим через M рабочую МО (в нашем случае это ННМО). Соответствующий энергетический уровень может быть пустым или занят одним или двумя транспортируемыми электронами. В последнем случае необходимо учитывать кулоновское взаимодействие между этим избыточными электронами. В качестве модельного гамильтониана молекулы будем использовать широко себя зарекомендовавший гамильтониан Хаббарда, который имеет вид

$$H_{\text{mol}} = \sum_{\sigma} (\varepsilon_M(V) + U c_{M-\sigma}^+ c_{M-\sigma}) c_{M\sigma}^+ c_{M\sigma}, \quad (3)$$

где

$$\varepsilon_M(V) = \varepsilon_M(0) + \eta eV \quad (4)$$

— энергия электрона, занимающего M -й уровень молекулы, $c_{M\sigma}^+$, $c_{M\sigma}$ — операторы рождения и уничтожения избыточного электрона на указанном уровне; U — хаббардовский параметр кулоновского отталкивания между избыточными (транспортируемыми) электронами. В выражении (4) $\varepsilon_M(0)$ — энергия электрона на ННМО в отсутствие внешнего электрического поля; η — фактор, который характеризует смещение уровня под действием приложенной к электродам разности потенциалов V . Величина η зависит от того, по отношению к какому из электродов сдвинут «центр тяжести» электронной плотности молекулы. Третье слагаемое представляет собой недиагональное взаимодействие между электродами и молекулой:

$$V_{\text{leads-mol}} = \sum_{r=L,R} \sum_{\mathbf{k},\sigma} (V_{M\mathbf{k}} c_{M\sigma}^+ a_{r\mathbf{k}\sigma} + V_{M\mathbf{k}}^* a_{r\mathbf{k}\sigma}^+ c_{M\sigma}). \quad (5)$$

В (5) величина $V_{M\mathbf{k}}$ определяет связь между M -м уровнем молекулы (с энергией $\varepsilon_M(V)$) и $r\mathbf{k}$ -м уровнем зоны проводимости r -го электрода

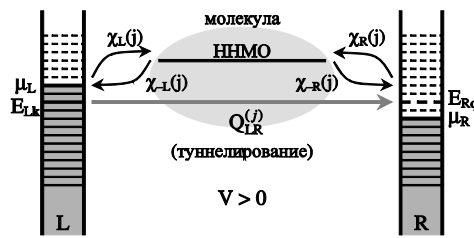


Рис. 1. Схема трансмиссии электронов с участием ННМО. Прыжковые процессы характеризуются скоростями $\chi_{L(R)}(j)$ и $\chi_{-L(-R)}(j)$, а туннелирование — результирующим потоком электронов $Q_{L \rightarrow R}^{(j)}$. Индекс j указывает на определенное зарядовое состояние молекулы и совпадает с числом избыточных электронов на ННМО.

(с энергией $E_{гк}$). Так как обменное взаимодействие в LMR-системе предполагается пренебрежимо малым, то спиновое состояние системы определяется проекциями спинов электронов, участвующих в транспортном процессе.

Перенос заряда в LMR-системе происходит по двум путям. Первый связан с прыжками электрона между электродами и молекулой и, соответственно, с формированием прыжковой компоненты тока $I_{hop}(t)$. Величина и направление тока определяется конкуренцией прямых прыжков электронов от каждого из электродов на молекулу (скорости $\chi_L(j)$, $\chi_R(j)$) и обратными прыжками от молекулы на электроды (скорости $\chi_{-L}(j)$, $\chi_{-R}(j)$) (рис. 1). Прыжки представляют собой неупругий транспортный процесс, в результате которого транспортируемые через молекулу электроны заселяют энергетические уровни молекулы и, таким образом, заряжают молекулу. В рассматриваемом нами случае на молекуле может находиться не более двух избыточных электронов. Поэтому молекула может быть обнаружена в нейтральном, однократно и двукратно заряженных состояниях. Второй путь переноса заряда представляет собой прямое туннелирование электронов между электродами. Соответствующая туннельная компонента тока определяется разностью туннельных потоков электронов между левым и правым электродами, $Q_{L \rightarrow R}^{(j)}$. Эта величина зависит от зарядового состояния молекулы $j = 0, 1$. Поэтому, речь идет о формировании прямого межэлектродного тока $I_{dir}(t)$, который связан с туннелированием электронов, но при этом каждый туннельный канал реализуется с вероятностями $P(j, t)$ обнаружить молекулу в j -м зарядовом состоянии.

2.2 Уравнения для вероятностей заселения молекулы избыточными электронами

Обозначим через $P(0, t)$ вероятность найти молекулу в исходном со-

стоянии с незаселенной ННМО. Для определенности будем считать исходное состояние зарядово-нейтральным. Если один избыточный электрон с проекцией спина $\sigma = \pm 1/2$ захвачен ННМО, то соответствующую вероятность заселения электронного уровня обозначим через $P(\sigma, t)$. В отсутствие магнитных взаимодействий данная величина не зависит от σ . Поэтому в дальнейшем вероятность заселения молекулы одним транспортируемым электроном с произвольной проекцией спина выразим через $P(1, t) \equiv P(+1/2, t) = P(-1/2, t)$. Введем также вероятность $P(2, t)$ одновременного нахождения двух электронов на ННМО. Так как молекула находится обязательно в каком-то из зарядовых состояний, то с необходимостью выполняется нормировка

$$P(0, t) + 2P(1, t) + P(2, t) = 1. \quad (6)$$

Эволюция заселения молекулы избыточными электронами определяется вероятностями $P(j, t)$, которые в общем случае находятся из решения системы линейных интегро-дифференциальных кинетических уравнений:

$$\dot{P}(j, t) = \sum_{j'} \int_0^t dt K_{jj'}(t, \tau) P(j', \tau), \quad (7)$$

где $K_{jj'}(t, \tau)$ матрица, определяющая переходы между различными электронными состояниями молекулы. Немарковская форма уравнений (7) учитывает эффекты запаздывания, которые могут быть значительными, если на систему действуют внешние переменные поля. Имеется три типа характерных времен в LMR-системе. Одно (τ_{rel}) связано с колебательной релаксацией в молекуле, второе (τ_{ET}) характеризует установление стационарного тока при фиксированной разности электрических потенциалов V , а третье (τ_c) фиксирует скорость включения ($c = \text{on}$) или выключения ($c = \text{off}$) разности электрических потенциалов V . В большинстве случаев колебательная релаксация происходит за короткое время порядка пикосекунд и поэтому ток через молекулу формируется на фоне равновесного распределения колебаний в молекуле. В связи с этим везде ниже будем считать выполненным соотношение

$$\tau_{\text{rel}} \ll \tau_{\text{ET}}, \tau_c. \quad (8)$$

Условие (8) позволяет пренебречь немарковостью в интеграле уравнения (7), связанной с колебательной релаксацией. Остается немарковость, обусловленная скоростью включения V . Особый интерес представляют два предельных случая быстрого и медленного включения/выключения электрического поля. При быстром включении/выключении наряду с условием (8) выполняется неравенство

$$\tau_c \ll \tau_{\text{ET}}, \quad (9)$$

тогда как при медленном включении/выключении имеет место противоположное неравенство,

$$\tau_{\text{ET}} \ll \tau_c. \quad (10)$$

В обоих случаях эффектами запаздывания можно пренебречь и описывать эволюцию заселенностей с помощью стандартных кинетических уравнений типа уравнений баланса

$$\dot{P}(j, t) = - \sum_{j'} (\kappa_{jj'} P(j, \tau) - \kappa_{j'j} P(j', \tau)), \quad (11)$$

в которых через $\kappa_{jj'}$ обозначена скорость перехода молекулы из состояния j в состояние j' . Эта скорость зависит от V как параметра. Следуя работе [11] и конкретизируя скорости $\kappa_{jj'}$, для случая трансмиссии электронов через один уровень молекулы получаем:

$$\begin{aligned} \dot{P}(0, t) &= -2B(0)P(0, t) + A(0)P(1, t), \\ \dot{P}(1, t) &= -(A(0) + B(1))P(1, t) + B(0)P(0, t) + A(1)P(2, t), \\ \dot{P}(2, t) &= -2A(1)P(2, t) + 2B(1)P(1, t). \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь введены величины ($j = 0, 1$)

$$A(j) = \chi_{-L}(j) + \chi_{-R}(j), \quad B(j) = \chi_L(j) + \chi_R(j), \quad (13)$$

определяющие уход электрона на оба электрода и приход электрона от обоих электродов.

Характерное время эволюции заселенностей молекулы есть τ_{ET} . Оно определяется из решения системы (12). При быстром включении/выключении тока, т.е. при выполнении условия (9), величины (13) не зависят от времени и берутся либо при заданном значении V (включение тока), либо при $V = 0$ (выключение тока). Если же выполняется условие (10) медленного включения тока, то характерное время изменения $V = V(t)$ является большим по сравнению с τ_{ET} . Поэтому эволюцию заселенностей на временах масштаба τ_{ET} можно найти, решая систему уравнений (12), в которых зависимость величин (13) от времени игнорируется. На временах $t \gg \tau_{\text{ET}}$ вероятности $P(j, t)$ становятся квазистационарными и начинают отражать медленную эволюцию заселенностей через зависимость $V = V(t)$. Это означает, что если интересоваться эволюцией только квазистационарных значений $P(j, t)$ на временах $t \gg \tau_{\text{ET}}$, то достаточно решить систему (12) при условии $\dot{P}(j, t) \approx 0$. В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением только случая быстрого включения/выключения электрического поля.

2.3. Прыжковый и туннельный токи через молекулу

Задачей настоящей работы является нахождение зависимости от времени t полного тока через молекулу. Проблема существенно отличается от решения стационарной задачи, т.к. связана с выяснением как эволюции заселения молекулы избыточными электронами, так и механизма формирования прыжковой и туннельной компонент тока. При этом необходимо учитывать условия, при которых изменяется во времени разность электрических потенциалов V , а также принимать во внимание конкретные режимы включения и выключения напряжения. В связи с тем, что во время включения и выключения тока может меняться заряд на молекуле, число электронов, выходящих из одного электрода, может отличаться от числа электронов, приходящих на другой электрод. Равенство возможно либо при очень слабом захвате молекулой транспортируемых электронов (когда уровни энергии молекулы расположены высоко над уровнями Ферми электродов), либо при установившемся (стационарном) токе. Определим, поэтому, нестационарные токи через левый и правый электроды как

$$I_L(t) = e\dot{N}_L(t) \quad (14)$$

и

$$I_R(t) = -e\dot{N}_R(t), \quad (15)$$

соответственно. Это означает, что при $V > 0$ ток $I_L(t)$ является выходящим, а ток $I_R(t)$ входящим (при $V < 0$ ситуация обратная). В (14) и (15) $e = -|e|$ — заряд электрона; $\dot{N}_r(t)$ — скорость ухода электронов с r -го электрода ($r = L, R$). В условиях стационарности, т.е. при $t \gg \tau_{ET}$, имеет место равенство $\dot{N}_R(t) = -\dot{N}_L(t) = \text{const}$ и потому

$$I_{\text{steady}} = I_L(t \gg \tau_{ET}) = I_R(t \gg \tau_{ET}). \quad (16)$$

Однако, в общем случае $I_L(t) \neq I_R(t)$ и потому, следует рассмотреть поведение каждой из величин $I_L(t)$ и $I_R(t)$ отдельно. Задача сводится к нахождению изменения числа электронов $\dot{N}_L(t)$ и $\dot{N}_R(t)$ на левом и правом электродах, соответственно. Число электронов меняется благодаря кинетическим процессам в LMR-системе, что обусловлено как прыжками электронов между молекулой и каждым из электродов, так и прямыми туннельными межэлектродными прыжками электронов. Поэтому $\dot{N}_{L(R)}(t) = \dot{N}_{L(R)}^{(\text{hop})}(t) + \dot{N}_{L(R)}^{(\text{dir})}(t)$. Следуя методу кинетического описания трансмиссии электронов [11], находим отдельно каждую из компонент $\dot{N}_{L(R)}^{(\text{hop})}(t)$ и $\dot{N}_{L(R)}^{(\text{dir})}(t)$ и затем, в соответствии с определениями (14) и (15), получаем

$$I_{L(R)}(t) = I_{L(R)}^{(\text{hop})}(t) + I_{L(R)}^{(\text{dir})}(t). \quad (17)$$

Здесь первое слагаемое определяет прыжковую компоненту тока

$$I_{L(R)}^{(\text{hop})}(t) = \sum_{j=0,1} I_{L(R)}^{(\text{hop})}(j, t), \quad (18)$$

тогда как второе относится к туннельной компоненте

$$I_{L(R)}^{(\text{dir})}(t) = \sum_{j=0,1} I_{L(R)}^{(\text{dir})}(j, t). \quad (19)$$

Каждая из компонент включает перенос электрона вдоль j -го прыжкового или туннельного трансмиссионного каналов, связанных с зарядовым состоянием молекулы $j = 0, 1, 2$. Последнее определяется вероятностями $P(j, t)$ заселения МО избыточными электронами. Вычисления показывают, что при прыжковой трансмиссии электронов

$$I_L^{(\text{hop})}(j, t) = I_0 2\pi\hbar [\chi_L(j)P(j, t) - \chi_{-L}(j)P(j+1, t)] \quad (20)$$

и

$$I_R^{(\text{hop})}(j, t) = -I_0 2\pi\hbar [\chi_R(j)P(j, t) - \chi_{-R}(j)P(j+1, t)]. \quad (21)$$

Очевидно, что в общем случае $I_R^{(\text{hop})}(j, t) \neq I_L^{(\text{hop})}(j, t)$. (В выражениях (20) и (21) введена величина $I_0 = |e|/\pi\hbar \approx 77,6$ мкА, называемая единицей элементарного тока.) Что касается прямого межэлектродного тока, то для него

$$I_L^{(\text{dir})}(j, t) = I_0 2\pi\hbar (j+1) Q_{L \rightarrow R}^{(j)} P(j, t), \quad (22)$$

а

$$I_R^{(\text{dir})}(j, t) = -I_0 2\pi\hbar (j+1) Q_{R \rightarrow L}^{(j)} P(j, t). \quad (23)$$

Здесь $Q_{L \rightarrow R}^{(j)}$ и $Q_{R \rightarrow L}^{(j)}$ — результирующие упругие туннельные потоки электронов от левого к правому и от правого к левому электродам, соответственно, причем

$$Q_{L \rightarrow R}^{(j)} = \frac{1}{\pi\hbar} \frac{\Gamma_{Lj} \Gamma_{Rj}}{\Gamma_{Lj} + \Gamma_{Rj}} \left[\arctan \left(\frac{2\Delta E_{Rj}(V)}{\Gamma_{Lj} + \Gamma_{Rj}} \right) - \arctan \left(\frac{2\Delta E_{Lj}(V)}{\Gamma_{Lj} + \Gamma_{Rj}} \right) \right]. \quad (24)$$

Выражение для обратного потока получается заменой индексов L и R , что приводит к соотношению $Q_{R \rightarrow L}^{(j)} = -Q_{L \rightarrow R}^{(j)}$. Появление данного соотношения связано с тем, что туннельный поток электронов через МО формируется так, что существующее заселение электронами заданной МО остается неизменным. Поэтому, например, выходящий от левого

электрода туннельный ток в точности равен туннельному току, входящему в правый электрод. Отсюда следует важный вывод, что в любой момент времени $I_L^{(\text{dir})}(j, t) = I_R^{(\text{dir})}(j, t) \equiv I_{\text{dir}}(j, t)$, где $I_{\text{dir}}(j, t)$ — прямой (туннельный) нестационарный ток через молекулу. В (24) Γ_{Lj} и Γ_{Rj} — удвоенные ширины уровня молекулы [21]. Уширение уровня связано со взаимодействием молекулы, находящейся в j -м зарядовом состоянии, с левым и правым электродами. Величины

$$\Delta E_{Lj}(V) = \Delta E_0 + jU - |e|V\eta \quad (25)$$

и

$$\Delta E_{Rj}(V) = \Delta E_0 + jU + |e|V(1 - \eta) \quad (26)$$

определяют энергетические щели, проявляющие себя при электронном переносе в LMR-системе. Резонансный режим трансмиссии наступает, когда при определенной величине и знаке V какая-либо энергетическая щель обращается в ноль. В (25) и (26) величина $\Delta E_0 = \varepsilon_M(0) - E_F$ соответствует разности энергий между уровнем электрона на МО и уровнем Ферми электродов в отсутствие поля. Наличие параметра кулоновского отталкивания U указывает на увеличение энергетической щели для трансмиссионного процесса, если в процессе трансмиссии молекула захватывает два избыточных электрона (эффект кулоновской блокады). Сдвиг молекулярного уровня под действием приложенной к электродам разности потенциалов V определяется фактором сдвига η .

Щели (25) и (26) характеризуют эффективность как туннельного, так и прыжкового путей электронной трансмиссии. Это проявляется в зависимости прыжковых скоростей от V . Конкретный вид для скоростей перескока электрона между молекулой и электродами приведен в работах [11, 22]. В используемой нами модели широких зон проводимости (например, для электродов из золота, меди, алюминия), и малом смещении ядер молекулы при перезарядке, имеем ($r = L, R; j = 0, 1$):

$$\chi_r(j) = (\Gamma_{rj} / \hbar)n(\Delta E_{rj}(V)), \quad \chi_{-r}(j) = (\Gamma_{rj} / \hbar)[1 - n(\Delta E_{rj}(V))]. \quad (27)$$

Здесь Γ_{Lj} и Γ_{Rj} есть те же удвоенные ширины уровня, которые входят в выражение для туннельного потока (24), а $n(\Delta E_{rj}(V)) = [\exp(\Delta E_{rj}(V) / k_B T) + 1]^{-1}$ — функция распределения, в которой T — температура, k_B — постоянная Больцмана.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приводятся результаты, касающиеся развития токов через молекулу в условиях быстрого включения или выключения разно-

сти потенциалов на электродах, т.е. при выполнении условия (8). Как уже отмечалось выше, в стационарных условиях ток при фиксированном значении V постоянен, а для электронных потоков справедливо уравнение непрерывности $\dot{N}_L = -\dot{N}_R$. Поэтому для измерения токов не имеет значения, с какой стороны от молекулы измеряется ток. Однако в нестационарных условиях, когда ток еще не установился, уравнение непрерывности нарушается и потому $\dot{N}_L \neq -\dot{N}_R$. Это связано с тем, что часть электронов, идущих от одного из электродов на другой, идет на зарядку молекулы, т.е. захватывается молекулой, не доходя до второго электрода. Поэтому, можно говорить только о токах (14) и (15), связанных с приходом и уходом зарядов на каждый из электродов. Конкретный вид этих токов вычисляется на основании уравнений (17)–(23).

3.1. Токи включения

Для определенности зададим режим включения разности электрических потенциалов в виде

$$V_{\text{on}}(t) = V(1 - e^{-(t-t_0)/\tau_{\text{on}}}), \quad (28)$$

где t_0 — начало включения и τ_{on} — характерное время включения. При быстром включении электрического поля наряду с (8) выполняется условие (9), где $\tau_c = \tau_{\text{on}}$. С учетом этих условий установление стационарного тока происходит при $t - t_0 \gg \tau_{\text{on}}$. Поэтому в аналитических расчетах приложенную к электродам разность потенциалов $V_{\text{on}}(t)$ можно полагать постоянной и равной V . Соответственно, решение системы (12) получается фактически при независимых от времени величинах (13), но с учетом начальных значений $P(j, 0)$. (Вероятности $P(j, 0)$ находятся из решения той же системы (12), но при $\dot{P}(j, t) = 0$ и $V = 0$.) После нахождения вероятностей $P(j, t)$ заселения молекулы избыточными (транспортируемыми) электронами эти вероятности подставляются в формулы (20)–(23), которые и определяют зависимость от времени прыжковых и туннельных компонент тока.

3.1.1. Симметричный случай

На рисунках 2 и 3 показано установление тока через симметричную молекулу при $V < V_{\text{res}}^{(0)}$ и $V \geq V_{\text{res}}^{(0)}$. Резонансное значение $V_{\text{res}}^{(0)}$ получается из общего выражения для резонансных потенциалов $V_L^{(j)}$ и $V_R^{(j)}$, проявляющихся при $V > 0$ и $V < 0$, соответственно. Так как резонансный режим трансмиссии наступает при обращении в ноль энергетических щелей (25) и (26), то

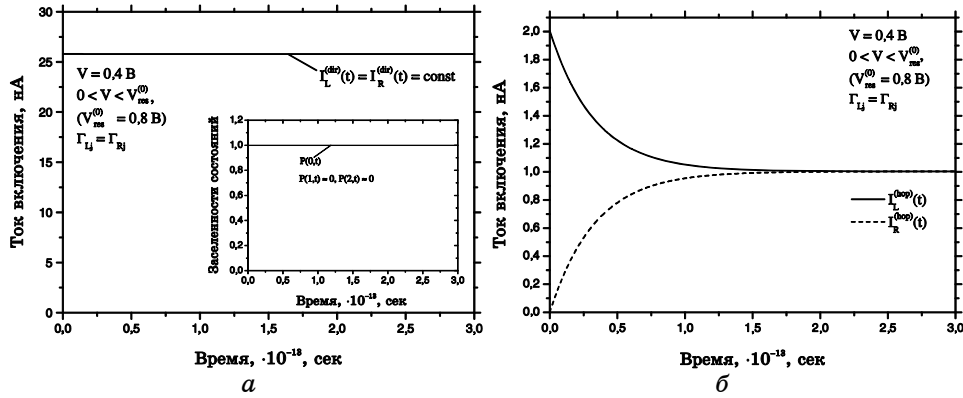


Рис. 2. Туннельные (22), (23) и прыжковые (20), (21) токи при быстром включении разности потенциалов. Симметричный случай, нерезонансный режим, $V > 0$. Выходящий (из левого электрода) и входящий (в правый электрод) туннельные токи равны во всем временном интервале (а), в то время как прыжковые токи начинают совпадать только при выходе на стационарный режим трансмиссии электронов (б). Молекула остается практически в неизменном (нейтральном) зарядовом состоянии с $P(0,t) \approx 1$, $P(1,t) \ll 1$, $P(2,t) = 0$ (см. вставки). Расчеты при параметрах $\Delta E_0 = 0,4$ эВ, $\Gamma_{L0} = \Gamma_{R0} = 0,01$ эВ, $\Gamma_{L1} = \Gamma_{R1} = 0,03$ эВ, $U = 1,5$ эВ, $V = 0,4$ В, $\eta = 0,5$, $T = 290$ К, $\tau_{\text{он}} = 10^{-15}$ с.

$$V_L^{(j)} = (\Delta E_0 + jU) / |e|\eta, \tag{29}$$

и

$$V_R^{(j)} = (\Delta E_0 + jU) / |e|(1 - \eta). \tag{30}$$

В симметричной ситуации имеем $\eta = 1 - \eta = 0,5$ и потому $V_{\text{res}}^{(0)} \equiv V_L^{(0)} = V_R^{(0)} = 2\Delta E_0 / |e|$.

Нерезонансный режим трансмиссии, $V < V_{\text{res}}^{(0)}$. При таком режиме заселение молекулы транспортируемыми электронами незначительно и формирование тока связано, в основном, с туннелированием электронов при виртуальном участии незаполненной ННМО. Вследствие того, что в любой момент времени t имеем $P(0,t) \approx 1$, $P(1,t) \ll 1$, $P(2,t) = 0$, туннельная компонента тока возникает скачком и сразу становится равной своему стационарному значению $I_{\text{tun}} = I_L^{(dir)}(0, t \gg \tau_{\text{ET}}) = I_r^{(dir)}(0, t \gg \tau_{\text{ET}})$ (см. рис. 2, а). Что же касается прыжковых компонент тока, то за счет ненулевой вероятности температурного заброса электрона на ННМО их величины не столь велики.

Из рисунка 2, б видно, что сразу после включения электрического

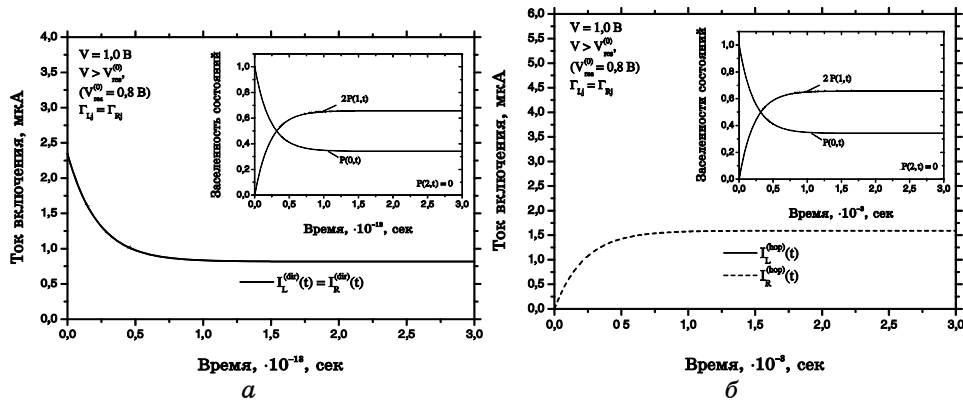


Рис. 3. Токи включения при резонансном режиме электронной трансмиссии. Симметричный случай, $V > 0$. Выходящий (из левого электрода) и входящий (в правый электрод) туннельные токи меняются со временем вследствие изменения вероятностей $P(0, t)$ и $P(1, t)$ заселения молекулы избыточным электроном. Входящий и выходящий туннельные токи совпадают (а), выходящий прыжковый ток падает до стационарного значения, а входящий растет до той же величины (б). Взяты те же параметры, что и на рис. 2, кроме $V = 1,0$ В.

поля (при $t - t_0 = \tau_{on}$) выходящий из левого электрода ток $I_L^{(hop)}(t)$ максимален, а затем падает к своему стационарному значению $I_{hop} \equiv I_L^{(hop)}(t \gg \tau_{ET})$. Что же касается тока $I_R^{(hop)}(t)$, входящего в правый электрод, то он растет от своего нулевого значения, достигая того же самого стационарного значения $I_{hop} \equiv I_R^{(hop)}(t \gg \tau_{ET})$. Причина неодинакового поведения прыжковых выходящего и входящего токов заключается в том, что после включения напряжения при $V > 0$ транспортируемый электрон должен сначала заброситься на молекулу, а уже потом осуществить прыжок с молекулы на правый электрод. Поэтому начальный этап развития прыжковой компоненты тока связывается с зарядкой молекулы. Заметим, однако, что при $V < V_{res}^{(0)}$ заселенность молекулы избыточным (транспортируемым) электроном мала. Поэтому прыжковый ток много меньше туннельного.

Резонансный режим трансмиссии, $V \geq V_{res}^{(0)}$. Как только уровень, принадлежащий ННМО, достигает уровня Ферми электрода (при $V > 0$ это левый электрод), наступает режим резонансной трансмиссии электронов. При таком режиме прыжок электрона с электрода на ННМО не требует активации и потому вероятности заселения молекулярного уровня меняются значительно. Это обстоятельство приводит к заметному возрастанию прыжковой компоненты тока. Еще более важным является то, что туннелирование идет как через нейтральную

молекулу (с вероятностью $P(0, t)$), так и через однократно заряженную молекулу (с вероятностью $2P(1, t)$). В то же время при данной разности потенциалов V кулоновское взаимодействие между двумя захваченными электронами еще не преодолевается электрическим полем и потому канал, отвечающий туннелированию через дважды заполненную ННМО, отсутствует ($P(2, t) = 0$). Из рисунка 3 видно, что как туннельная, так и прыжковая компоненты тока эволюционируют к своим равновесным значениям одновременно и эта эволюция строго следует эволюции вероятностей $P(0, t)$ и $2P(1, t)$ к своим стационарным значениям.

3.1.2. Несимметричный случай

Принципиальное отличие от симметричного случая заключается в том, что либо величины резонансных потенциалов (29) и (30), не равны друг другу, либо контакт молекулы с каждым из электродов не одинаков. В первом случае асимметрия тока, наблюдающаяся при $V > 0$ и $V < 0$, связана с включением резонансного режима при различных по абсолютной величине значениях V . Это происходит, если $\eta \neq 0,5$ и тогда появление асимметричного тока связано с асимметрией профиля электростатического потенциала в межэлектродной области. Во втором случае асимметрия носит кинетический характер и вызвана неодинаковой зарядкой молекулы транспортируемыми электронами при $V > 0$ и $V < 0$. Именно кинетический механизм появления асимметрии эволюции тока и рассматривается ниже.

Будем по-прежнему полагать, что профиль электростатического потенциала в межэлектродной области не зависит от знака V , так что $V_{\text{res}}^{(0)} \equiv V_L^{(0)} = V_R^{(0)}$. Но вследствие различного контакта молекулы с электродами имеем $\Gamma_{Lj} \neq \Gamma_{Rj}$. Ниже рассматривается такая область изменения V , что реальное появление двух электронов на ННМО исключается, т.е. исследуется режим трансмиссии, когда $|V| < V_{\text{res}}^{(1)}$, где $V_{\text{res}}^{(1)} \equiv V_L^{(1)} = V_R^{(1)} = 2(\Delta E_0 + U) / |e|$. Поэтому прыжковые скорости связываются только с величинами Γ_{L0} и Γ_{R0} . Для конкретности рассматривается ситуация, когда $\Gamma_{L0} \gg \Gamma_{R0}$. (При оценке нерезонансной туннельной компоненты тока предполагается также, что $\Gamma_{L1} \gg \Gamma_{R1}$.)

Нерезонансный режим трансмиссии, $|V| < V_{\text{res}}^{(0)}$. Результаты представлены на рис. 4, а. При нерезонансном режиме ($0 < V \leq V_{\text{res}}^{(0)}$) захват молекулой транспортируемого электрона несущественен и молекула пребывает, в основном, в нейтральном зарядовом состоянии. Поэтому туннельная трансмиссия происходит, в основном, с участием незаряженной молекулы. Аналогично симметричному случаю, туннельная компонента тока не зависит от времени (на рис. 3, а она изображена горизонтальной линией). Что же касается прыжковой компоненты тока $I_L^{(\text{hop})}(t)$, то ее выход на стационарное значе-

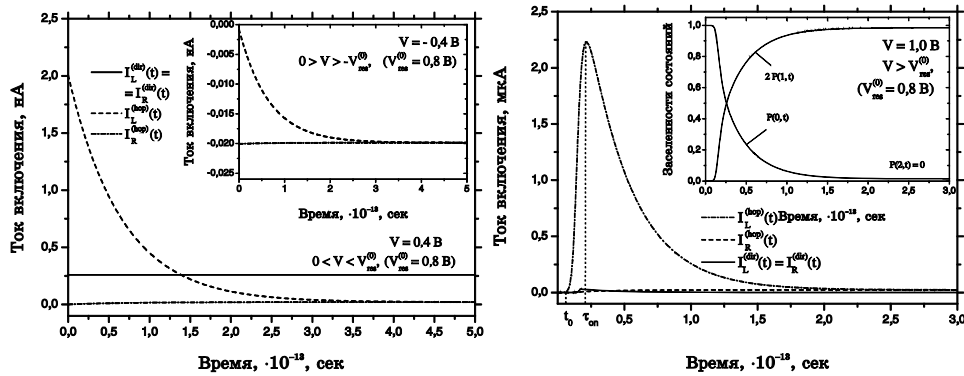


Рис. 4. Токи включения при нерезонансном (а) и резонансном (б) режимах электронной трансмиссии. Входящий и выходящий туннельные токи совпадают. При $V > 0$ выходящий прыжковый ток заметно (на порядки) превосходит входящий прыжковый ток при обоих режимах трансмиссии электронов. При $V < 0$ — ситуация обратная. Оба факта объясняются более сильной связью молекулы с левым электродом ($\Gamma_{Rl} / \Gamma_{Ll} = 10^{-2}$). При $V > 0$ и в режиме резонансной трансмиссии электронов выходящий ток достигает максимума вблизи $t - t_0 \cong \tau_{on}$. Выход тока к стационарному значению полностью определяется поведением вероятностей $P(0, t)$ и $P(1, t)$ (см. вставку на рисунке (б)). Расчеты при $|V| = 0,4$ В и $V = 1,0$ В — с теми же остальными параметрами, что и на рис. 2, кроме $\Gamma_{L0} = 0,01$ эВ, $\Gamma_{R0} = 0,0001$ эВ, $\Gamma_{L1} = 0,03$ эВ, $\Gamma_{R1} = 0,0003$ эВ.

ние происходит за время $t \sim \tau_{ET}$. Объяснить поведение прыжковых токов можно, заметив, что при $V > 0$ приход электрона на молекулярный уровень с левого электрода обусловлен скоростью $\chi_L(0) = (\Gamma_{L0} / \hbar)n(\Delta E_{L0}(V))$, а уход электрона с молекулярного уровня на правый электрод осуществляется со скоростью $\chi_{-R}(0) = (\Gamma_{R0} / \hbar)(1 - n(\Delta E_{L0}(V)))$; см. выражения (27). В нерезонансной области получаем значение $\chi_L(0) \approx (\Gamma_{L0} / \hbar)\exp(-\Delta E_{L0}(V) / k_B T)$, тогда как $\chi_{-R}(0) \approx (\Gamma_{R0} / \hbar)$.

На рисунке 3, а представлен случай, когда $\chi_L(0) \gg \chi_{-R}(0)$. При быстром изменении V энергетическая щель резко уменьшается и возникает ток включения $I_L^{(hop)}(t)$, характеризующий увеличение вероятности температурного заброса электрона с левого электрода на молекулярный уровень. Дальнейшая эволюция тока связана с установлением стационарного прыжкового потока электронов от левого электрода на правый. Но вследствие малости скорости $\chi_{-R}(0)$ стационарный ток $I_{hop} \equiv I_L^{(hop)}(t \gg \tau_{ET}) = I_R^{(hop)}(t \gg \tau_{ET})$ оказывается малым. Еще меньше ток включения при $0 \geq V \geq -V_{res}^{(0)}$. Хотя абсолютная величина туннельного тока остается той же самой, но существенно меняется поведение прыжковых компонент тока. Теперь уход электрона с молекулярного уровня на левый электрод обу-

словлен высокой скоростью $\chi_{-L}(0) \approx \Gamma_{L0} / \hbar$, тогда как приход электрона на молекулу с правого электрода определяется медленной скоростью $\chi_R(0) \approx (\Gamma_{R0} / \hbar) \exp(-\Delta E_{R0}(V) / k_B T)$. При включении отрицательной разницы потенциалов эволюция компоненты $I_L^{(\text{hop})}(t)$ к своему стационарному значению обусловлена более полной разрядкой молекулы. При этом очень малая вероятность $P(1, t = \tau_{\text{он}}) \ll 1$ становится еще меньшей, совпадая со стационарным значением $P(1, t \gg \tau_{\text{ET}})$.

Резонансный режим трансмиссии, $|V| \geq V_{\text{res}}^{(0)}$. Теперь несимметричная зарядка молекулы транспортируемыми электронами начинает играть определяющую роль в формировании тока. При $V > 0$ скорость попадания электрона на молекулу есть $\chi_L(0) \approx \Gamma_{L0} / \hbar$, тогда как уход электрона характеризуется скоростью $\chi_{-R}(0) \approx \Gamma_{R0} / \hbar$. Из-за условия $\Gamma_{L0} \gg \Gamma_{R0}$ приход избыточного электрона на молекулу с левого электрода происходит намного быстрее ухода электрона с молекулы на правый электрод. Поэтому прыжковый ток включения $I_L^{(\text{hop})}(t)$ на масштабе его включения $\Delta t = t - t_0 \sim \tau_{\text{он}}$ достигает своего максимального значения, которое соответствует току зарядки молекулы; см. рис. 4, б. После достижения максимума ток включения падает к своему стационарному значению $I_{\text{hop}} \equiv I_L^{(\text{hop})}(t \gg \tau_{\text{ET}})$, которое совпадает с $I_R^{(\text{hop})}(t \gg \tau_{\text{ET}})$. Отметим, что установление стационарного тока обусловлено установлением стационарных заселенностей молекулы транспортируемыми электронами, что представлено на вставке рис. 4, б.

При $t - t_0 \gg \tau_{\text{ET}}$ вследствие условия $\Gamma_{L0} \gg \Gamma_{R0}$ молекула находится, в основном, в однократно заряженном состоянии. Поэтому, из-за кулоновского отталкивания электронов, способных появляться на одной и той же ННМО, стационарный прыжковый (и туннельный) ток незначителен. Его малость дополнительно усугубляется слабой связью молекулы с правым электродом, т.е. незначительной скоростью ухода электрона с молекулы на правый электрод. Последний фактор заметно проявляется и при быстром включении отрицательной разницы потенциалов, т.е. при $V < 0$. Теперь зарядка молекулы избыточным электроном идет от правого электрода с малой скоростью $\chi_R(0) \approx \Gamma_{R0} / \hbar$, а разрядка связана с уходом избыточного электрона на левый электрод с большой скоростью $\chi_{-L}(0) \approx \Gamma_{L0} / \hbar$. Поэтому, ток включения связан как с быстрой разрядкой молекулы (которая до включения электрического поля уже была заселена избыточным электроном при $V = 0$), так и незначительной ее подзарядкой. Заметим, однако, что исходная вероятность заселения молекулы избыточным электроном при $V = 0$ очень мала. Поэтому прыжковый ток включения при $V < 0$ гораздо меньше прыжкового тока включения при $V > 0$. Что касается туннельного тока, то он невелик как при $V > 0$, так и при $V < 0$.

Действительно, в рамках рассматриваемой модели стационарный

туннельный ток при $V > 0$ связан с нерезонансной трансмиссией, идущей с участием однократно заселенной ННМО и потому мал. Стационарный туннельный ток при $V < 0$ и $|V| \geq V_{\text{res}}^{(0)}$ хотя и носит резонансный характер, но тоже незначителен в силу того, что он лимитируется малой величиной Γ_{R0} . Действительно, т.к. резонансная трансмиссия осуществляется через незанятую ННМО, то в заданном интервале приложенного напряжения туннельный поток электронов (24), проходящий через незаряженную молекулу дается выражением

$$Q_{L \rightarrow R}^{(0)} = \frac{1}{2\hbar} \frac{\Gamma_{L0}\Gamma_{R0}}{\Gamma_{L0} + \Gamma_{R0}} \approx \frac{\Gamma_{R0}}{2\hbar}. \quad (31)$$

Поэтому стационарный резонансный туннельный ток при $V < 0$ имеет вид $I_{\text{dir}} = I_0 \pi \Gamma_{R0}$, т.е. пропорционален малой величине Γ_{R0} и потому тоже мал. Что же касается туннельной компоненты тока через заряженную молекулу, то она формируется туннельным потоком (24) при $j = 1$. Ввиду условия $\Gamma_{L1} \gg \Gamma_{R1}$ соответствующий нерезонансный ток незначителен по сравнению с резонансным.

3.2. Токи выключения

Будем конкретизировать выключение разности потенциалов в момент времени $t = t_0$ функцией

$$V_{\text{off}}(t) = \frac{2V}{1 + e^{-(t-t_0)/\tau_{\text{off}}}} \quad (32)$$

и рассмотрим эволюцию тока при быстром выключении, когда наряду с (8) выполняется условие (10), где $\tau_c = \tau_{\text{off}}$. Принципиальное отличие от случая быстрого включения заключается в том, что на рассматриваемых временах $t - t_0 \gg \tau_{\text{off}}$ туннельный ток полностью отсутствует. Физически это связано с тем, что при $V = 0$ уровни Ферми обоих электродов совпадают. Единственный наблюдаемый ток связан только с разрядкой молекулы. При этом избыточные электроны уходят от молекулы на оба электрода, формируя входящие токи.

В симметричном случае уход на оба электрода происходит с одинаковой скоростью. При этом токи разрядки молекулы $I_L^{(\text{hop})}(t)$ и $I_R^{(\text{hop})}(t)$ хотя и совпадают по абсолютной величине, но имеют противоположный знак (отрицательный для $I_L^{(\text{hop})}(t)$ и положительный для $I_R^{(\text{hop})}(t)$).

При асимметричном контакте молекулы с электродами, один из токов разрядки будет превышать другой. В рассматриваемом нами варианте, когда $\Gamma_{L0} \gg \Gamma_{R0}$, ток разрядки на левый электрод, $I_L^{(\text{hop})}(t)$, будет заметно превышать по величине ток разрядки на правый электрод, $I_R^{(\text{hop})}(t)$. Эффект особенно значителен, когда выключение тока происходит после того, как в LMR-системе при $V > V_{\text{res}}^{(0)}$

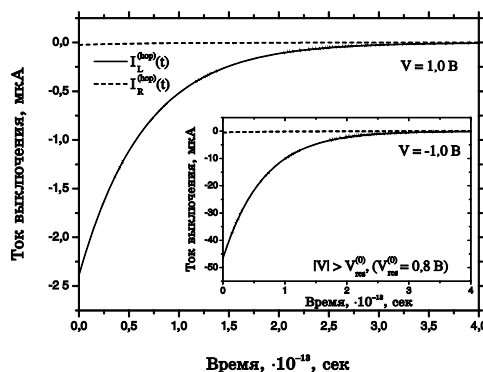


Рис. 5. Асимметрия прыжковых токов выключения при резонансном режиме электронной трансмиссии. Туннельная компонента тока полностью отсутствует. Вследствие условия $\Gamma_{Rj} \ll \Gamma_{Lj}$ в момент выключения электрического поля отрицательный ток, входящий в левый электрод, на порядки превосходит положительный ток, входящий в правый электрод. При данном выборе параметров и при $V > 0$ отрицательный ток выключения эволюционирует к стационарному значению с величины, которая на порядок превосходит аналогичную величину, возникающую при $V < 0$. Расчеты при тех же параметрах, что и на рис. 4, б, но при $V = 1,0$ В и $V = -1,0$ В.

установился положительный стационарный ток. В этом случае, несмотря на малую величину тока, молекула пребывает в заряженном состоянии с почти стопроцентной вероятностью ($2P(1, t \gg \tau_{ET}) \approx 1$). Поэтому возникающий отрицательный ток разрядки может на порядки превысить положительный стационарный ток. Если же стационарный ток устанавливается при отрицательной разности потенциалов, то даже при резонансном режиме трансмиссии, т.е. при $V < -V_{res}^{(0)}$, молекула остается практически в нейтральном состоянии и поэтому отрицательный ток разрядки на тот же левый электрод почти на два порядка меньше. Этот эффект отчетливо виден на рис. 5.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведен анализ эволюции токов через молекулу в условиях быстрого включения и выключения разности потенциалов на электродах, между которыми помещена молекула. Показано, что для корректного описания эволюции необходимо следить за развитием входящего и выходящего токов для каждого из электродов, т.к. вследствие перезарядки молекулы непрерывность потока электронов от одного электрода на другой нарушается и восстанавливается только при достижении стационарного режима электронной трансмиссии. Основные особенности поведения токов во времени связаны с ха-

рактором зарядки молекулы электронами, транспортируемыми через молекулу. Аналитические результаты получены в рамках модели, где только один нижайший незанятый уровень молекулы участвует в формировании как туннельной, так и прыжковой компонент тока. Обнаружены два важных эффекта, связанных с несимметричной кинетической (прыжковой) зарядкой молекулы во время резонансной трансмиссии электронов через молекулу. Первый эффект ассоциируется с возникновением пикового значения тока включения (рис. 4, б). Действительно, если разность потенциалов скачком приходит к значению $V > V_{\text{res}}^{(0)}$, то происходит резкое снижение барьера для перескока электронов от электрода на молекулу. Это приводит к быстрой зарядке молекулы, что и отражается в резком росте тока включения (в нашем случае тока, выходящего из левого электрода). Ток включения можно назвать поэтому и током зарядки молекулы. Но так как в рассмотренной области изменения V молекулярный уровень не может принять более одного электрона, величина выходящего из электрода тока начинает падать, достигая своего гораздо меньшего значения. В приведенном примере пиковая величина тока включения превышает его стационарное значение на два порядка. Второй эффект относится к токам выключения, которые характеризуют разрядку молекулы. При этом для электродов токи выключения являются только входящими. Показано, что если выключение разности потенциалов происходит от величин $|V| > V_{\text{res}}^{(0)}$, когда в LMR-системе осуществляется резонансный режим трансмиссии, то ток разрядки молекулы, как и ток зарядки молекулы, может превышать стационарное значение тока на порядки. Величина тока разрядки больше для того электрода, с которым молекула взаимодействует сильнее (рис. 5). Токи включения и токи выключения связаны только с неупругими прыжковыми процессами в LMR-системе, которые кинетическим путем меняют зарядовое состояние молекулы. Что касается упругих туннельных процессов, то они не меняют зарядовое состояние молекулы и потому зависят от характера включения/выключения разности потенциалов только через вероятности заселения молекулы избыточными электронами. Заметим, что туннельный ток выключения полностью отсутствует, т.к. при выключении напряжения химические потенциалы электродов совпадают (в случае одинаковых электродов совпадает положение их уровней Ферми).

Эффекты, связанные с существенным превышением токов включения и выключения над стационарными токами, следует учитывать при практическом использовании молекул в электронике. Большие токи могут вызывать нежелательные явления, такие как большой нагрев в месте контакта молекулы с электродом, изменение конформации молекулы, электромагнитную наводку на соседние молекулы и др. Поэтому необходимы дальнейшие более детальные исследования токов включения и выключения в системах

«электрод–молекула–электрод».

Работа выполнена в рамках целевой программы фундаментальных исследований НАНУ (тема «Фундаментальные свойства физических систем в экстремальных условиях»).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. J. Park et al., *Nature*, **417**: 722 (2002).
2. B. Q. Xu, X. Y. Xiao, and N. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**: 16164 (2003).
3. X. Y. Xiao, B. Q. Xu, and N. J. Tao, *Nano Lett.*, **4**: 267 (2004).
4. M. Mayor and H. B. Weber, *Angew. Chem.*, **43**: 2882 (2004).
5. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, *Science*, **278**: 252 (1997).
6. M. P. Anantram and F. Leonard, *Rep. Prog. Phys.*, **69**: 507 (2006).
7. N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.*, **377**: 81 (2003).
8. M. Buttiker, *Phys. Rev. Lett.*, **57**: 1761 (1986).
9. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **296**: 251 (2004).
10. E. G. Petrov, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **319**: 380 (2005).
11. E. G. Petrov, *Chem. Phys.*, **326**: 151 (2006).
12. Y. Xue, S. Datta, and M. A. Ratner, *Chem. Phys.*, **281**: 151 (2002).
13. P. Damle, A. W. Ghosh, and S. Datta, *Chem. Phys.*, **281**: 171 (2002).
14. M. Galperin and A. Nitzan, *Ann. New York Acad. Sci.*, **1006**: 48 (2003).
15. A. Pecchia and A. Di Carlo, *Rep. Prog. Phys.*, **67**: 1497 (2004).
16. *Introducing Molecular Electronics*. Lect. Notes Phys. Vol. **680** (Eds. G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter) (Berlin: Springer: 2006).
17. R. M. Metzger, T. Xu, and I. R. Peterson, *J. Phys. Chem. B*, **105**: 7280 (2001).
18. S. Kubatkin, A. Danilov, M. Hjot, J. Cornell, J.-L. Bredas, N. Stuhr-Hansen, Per Hedegard, and T. Bjornholm, *Nature*, **425**: 698 (2003).
19. J. Chen and M. A. Reed, *Chem. Phys.*, **281**: 127 (2002).
20. J. Chen, J. Su, W. Wang, and M. A. Reed, *Physica E*, **16**: 17 (2003).
21. E. G. Petrov, Ya. R. Zelinskyy, and V. May, *J. Phys. Chem. B*, **108**: 13208 (2004).
22. E. G. Petrov, Ya. R. Zelinskyy, V. May, and P. Hänggi, *Chem. Phys.*, **328**: 173 (2006).