

# Взаимодействие электронов с колебательными модами при туннелировании через одиночный электронный уровень молекулы

П. И. Арсеев<sup>1)</sup>, Н. С. Маслова<sup>†</sup>

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>†</sup> Физический факультет МГУ, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 30 января 2007 г.

В рамках адиабатической схемы показано, что эффективный гамильтониан электрон-фононного взаимодействия при туннелировании через одиночный электронный уровень молекулы содержит два разных вклада. Интерференция двух каналов взаимодействия может приводить либо к усилению, либо к подавлению генерации фононов. Найдены условия, определяющие интенсивность возбуждения колебательных мод молекулы.

PACS: 73.40.Gk, 73.63.-b

В настоящее время существуют по крайней мере два типа различных экспериментальных систем, в которых исследуется протекание туннельного тока через отдельные молекулы. Во-первых, это исследование методами сканирующей туннельной микроскопии молекул, адсорбированных на поверхности различных материалов [1, 2]. Во-вторых, это эксперименты, в которых происходит осаждение молекул из газа очень низкой плотности в область разломного туннельного контакта [3, 4]. В данной работе исследован вопрос о разогреве колебательной подсистемы молекул при протекании туннельного тока и найдены условия усиления и подавления генерации фононов. Если у адсорбированной молекулы в область рабочих напряжений попадает один электронный уровень, а другие находятся достаточно далеко по энергии, то систему можно приближенно описывать в рамках одноуровневой модели [5–7]. Однако и в такой простой модели необходимо правильно определить электрон-фононное взаимодействие. Для простоты рассмотрим двухатомную молекулу. В рамках адиабатической схемы [8] на первом этапе должны быть найдены электронные состояния, которые определяются гамильтонианом, зависящим от межатомного расстояния как от параметра. Найденные энергии электронных состояний  $\varepsilon_i(R)$  являются функциями межатомного расстояния  $R$  (будем считать, что кулоновское взаимодействие внутри молекулы неявным образом входит в определение энергий электронов  $\varepsilon_i(R)$ , спин электрона не важен при взаимодействии с фононами). Если при туннелировании происходит изменение заполнения только одного определенного электронного

состояния  $\varepsilon_1$  молекулы, то можно записать гамильтониан изолированной молекулы в смешанном представлении таким образом:

$$\hat{H} = a_1^\dagger a_1 \left[ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W_1(R) \right] + (1 - a_1^\dagger a_1) \left[ -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + W_0(R) \right], \quad (1)$$

где  $a_1$  – оператор уничтожения электрона в локализованном состоянии промежуточной системы с энергией  $\varepsilon_1$ ,  $W_{1,0}(R)$  – эффективный потенциал для ионов, соответствующий заполненному и незаполненному электронному состоянию  $\varepsilon_1$ :

$$W_1(R) = V_{\text{ion}}(R) + E_e(R) + \varepsilon_1(R), \quad (2)$$

$$W_0(R) = V_{\text{ion}}(R) + E_e(R).$$

Здесь  $V_{\text{ion}}(R)$  – потенциальная энергия прямого (кулоновского) взаимодействия ионов,  $E_e(R)$  – энергия всех заполненных электронных состояний, кроме состояния  $\varepsilon_1$ . В гармоническом приближении колебания атомов совершаются вокруг положения равновесия, определяемого минимумом эффективного потенциала  $W(R)$ . Поскольку у нас есть два разных потенциала для заполненного и пустого состояний, то возникает и два набора осцилляторных функций, описывающих колебания вокруг разных положений равновесия и, вообще говоря, с разными частотами. При небольшом числе электронов изменение заполнения даже одного электронного состояния может существенно менять как равновесное положение ядер, так и фононные (колебательные) частоты. Для заполненного (пустого) состояния  $\varepsilon_1$ , положение равновесия  $R_{1(0)}$  определяется условием  $\frac{\partial}{\partial R} W_{1(0)}(R)|_{R_{1(0)}} = 0$ , а

<sup>1)</sup> e-mail: ars@lpi.ru

частота колебаний  $\omega_{1(0)} \propto \frac{\partial^2}{\partial R^2} W_{1(0)}(R)|_{R_{1(0)}}$ . Собственные функции  $\Phi_{\nu}^{1(0)}(R) = \Phi_{\nu}(R - R_{1(0)})$  – обычные волновые функции осциллятора с частотами  $\omega_{1(0)}$ . Таким образом, гамильтониан изолированной молекулы в представлении вторичного квантования может быть представлен в виде

$$\begin{aligned} \hat{H} &= a_1^{\dagger} a_1 [W_1(R_1) + \frac{1}{2}\omega_1 + \omega_1 b^{\dagger} b] + \\ &+ (1 - a_1^{\dagger} a_1) [W_0(R_0) + \frac{1}{2}\omega_0 + \omega_0 b^{\dagger} b] = \\ &= \bar{\varepsilon}_1 a_1^{\dagger} a_1 + \omega_0 b^{\dagger} b + (\omega_1 - \omega_0) a_1^{\dagger} a_1 b^{\dagger} b, \end{aligned} \quad (3)$$

где энергия электронного состояния  $\bar{\varepsilon}_1 = W_1(R_1) - W_0(R_0) + \frac{1}{2}(\omega_1 - \omega_0)$  в общем случае не совпадает с  $\varepsilon_1(R_1)$  (опущен постоянный вклад  $[W_0(R_0) + \frac{1}{2}\omega_0]$ ). Только для изолированной молекулы можно вводить единый оператор  $b^{\dagger}$  для описания осцилляторных состояний как  $\Phi_{\nu}^1(R)$ , так и  $\Phi_{\nu}^0(R)$ , так как в гамильтониане (3) нет членов, приводящих к изменению числа электронов. Соответственно, подпространства состояний  $(b^{\dagger})^{\nu} |0\rangle$  и  $(b^{\dagger})^{\nu'} a_1^{\dagger} |0\rangle$  не перемешиваются друг с другом. Заметим, что слагаемое, содержащее произведение электронных и фононных чисел заполнения в гамильтониане (3), не имеет смысла электрон-фононного взаимодействия, а только отражает тот факт, что частоты колебаний меняются при изменении электронных чисел заполнения.

При наличии туннельных переходов между электронными состояниями молекулы и берегами контакта ситуация усложняется. Часть гамильтониана, описывающая переходы электрона с молекулы в берег контакта с одновременным изменением состояния ионов имеет матричные элементы вида

$$(H)_{k,1}^{\nu,\nu'} c_k^{\dagger} a_1 = \left[ \int dR \Phi_{\nu}^{0*}(R) T_{k,1}(R) \Phi_{\nu'}^1(R) \right] c_k^{\dagger} a_1. \quad (4)$$

Операторы  $c_k$  соответствуют электронным состояниям в берегах контакта, а  $T_{k,1}(R)$  – интеграл перекрытия между состоянием электрона с импульсом  $k$  в берегах контакта и электронным состоянием молекулы, зависящий, естественно, от положения атомов молекулы.

Переход к компактному описанию задачи в терминах вторичного квантования возможен, только если пренебречь изменением частоты колебаний при добавлении одного электрона на молекулу, то есть когда волновые функции ионов  $\Phi_{\nu}^1(R)$  и  $\Phi_{\nu}^0(R)$  отличаются только положением равновесия. Тогда  $\Phi_{\nu}^1(R) = \exp[(R_1 - R_0) \frac{\partial}{\partial R}] \Phi_{\nu}^0(R)$ . Если считать отклонение  $(R_1 - R_0)$  малым параметром и ограничиться первыми членами разложения всех величин в (4) в

ряд по отклонению от положения равновесия  $R_0$ , то упрощенный туннельный гамильтониан имеет вид

$$\begin{aligned} (H)_{k,1}^{\nu,\nu'} c_k^{\dagger} a_1 &= \\ &= \int dR \Phi_{\nu}^0(R) \left( T_{k,1}(R_0) + \frac{\partial T_{k,1}}{\partial R} \Big|_{R_0} (R - R_0) \right) \times \\ &\times \left( 1 + (R_1 - R_0) \frac{\partial}{\partial R} \right) \Phi_{\nu'}^0(R) c_k^{\dagger} a_1. \end{aligned} \quad (5)$$

Выразим теперь смещение и производную  $\partial/\partial R$  через операторы рождения и уничтожения  $b^{\dagger}$  и  $b$ :

$$(R - R_0) = \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} (b + b^{\dagger}), \quad \frac{\partial}{\partial R} = \sqrt{\frac{M\omega_0}{2\hbar}} (b - b^{\dagger}).$$

Тогда полное выражение для туннельного гамильтониана имеет вид

$$\begin{aligned} H_{\text{tun}} &= T_{\mathbf{k}}(R_0) (c_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_1 + \text{h.c.}) + T_{\mathbf{p}}(R_0) (c_{\mathbf{p}}^{\dagger} a_1 + \text{h.c.}) + \\ &+ \alpha_{\mathbf{k}} T_{\mathbf{k}} (b^{\dagger} + b) (c_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_1 + a_1^{\dagger} c_{\mathbf{k}}) + (\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{p}) + \\ &+ \lambda T_{\mathbf{k}} (b^{\dagger} - b) (a_1^{\dagger} c_{\mathbf{k}} - c_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_1) + (\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{p}). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь введены следующие безразмерные константы взаимодействия:

$$\begin{aligned} \alpha_{k,p} &= \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_0}} \frac{1}{T_{k,p}} \frac{\partial}{\partial R} T_{k,p} \Big|_{R_0}, \\ \lambda &= \sqrt{\frac{M\omega_0}{2\hbar}} (R_1 - R_0). \end{aligned} \quad (7)$$

Появившиеся два разных вклада в электрон-фононное взаимодействие при туннелировании описывают разные физические эффекты. Вклад, связанный с  $\alpha_{k,p}$ , описывает процессы излучения или поглощения фононов (колебаний) во время туннелирования электрона между берегами контакта и молекулой за счет модуляции туннельных матричных элементов при колебаниях атомов. В то же время, часть, которая связана с константой  $\lambda$ , появляется из-за адиабатического изменения расстояния между атомами молекулы, которые переходят в новые положения, соответствующие минимуму энергии при различных электронных плотностях.

В предположении, что туннельные матричные элементы экспоненциально зависят от расстояния  $T(R) \simeq T_0 \exp(-\delta R/a)$ , справедлива следующая оценка величины константы электрон-фононного взаимодействия при туннелировании:  $\alpha_{k,p} \simeq (m/M)^{1/4} (a_0/a)$ , где  $a_0$  – борковский радиус. Эта константа имеет характерные значения порядка 0.1. Для определения величины константы  $\lambda$  требуется оценить изменение равновесного рас-

стояния  $\Delta R_{10} = (R_1 - R_0)$ . Пользуясь исходными выражениями (1), (2), получаем оценку:

$$\Delta R_{10} \simeq \frac{\frac{\partial}{\partial R} \varepsilon_1}{\frac{\partial^2}{\partial R^2} (V_{\text{ion}}(R) + E_e(R))} \simeq \frac{a_{\text{int}}^2}{Z a_0},$$

где  $a_{\text{int}}$  – характерный масштаб локализации внутренних электронных состояний,  $a_0$  – радиус состояния  $\varepsilon_1$ ,  $Z$  – число заполненных электронных состояний. Это дает оценку константы  $\lambda \simeq (M/m)^{1/4} \frac{a_{\text{int}}^2}{Z a_0^2}$ . Для легких молекул типа  $\text{H}_2$  константа  $\lambda > 1$ . Для таких молекул приведенный простой переход к представлению вторичного квантования неприменим, необходимо исходить из полного набора матричных элементов (4) при рассмотрении квантовой эволюции системы, оценивая их величину для разных осцилляторных состояний. Однако уже для молекул, содержащих хотя бы 6–8 электронов, видимо, можно пользоваться данным подходом.

Приближение, основанное на пренебрежении разницей в частотах колебаний  $\omega_0$  и  $\omega_1$ , будет справедливо, если  $|\omega_0 - \omega_1| \ll \omega_0$ . Это означает, что должно быть выполнено условие

$$\frac{\Delta \omega_{10}}{\omega_0} \simeq \frac{\frac{\partial^2}{\partial R^2} \varepsilon_1}{\frac{\partial^2}{\partial R^2} (V_{\text{ion}}(R) + E_e(R))} \simeq \frac{a_{\text{int}}^2}{Z a_0^2} \ll 1.$$

Это условие также выполняется, если  $\lambda \leq 1$ . Таким образом, в пренебрежении изменением фоновой частоты при изменении заполнения электронного состояния гамильтониан молекулы (3) упрощается:

$$\hat{H} = \bar{\varepsilon}_1 a_1^+ a_1 + \omega_0 b^+ b. \quad (8)$$

Переходы электронов между молекулой и берегами контакта описываются гамильтонианом (6). Приложенное к контакту напряжение  $V$  включено в смещение химпотенциала одного из берегов контакта:

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu) c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{p}} (\varepsilon_{\mathbf{p}} - \mu - eV) c_{\mathbf{p}}^+ c_{\mathbf{p}}. \quad (9)$$

Чтобы описать количественно степень разогрева фоновой подсистемы, необходимо вычислить неравновесные числа заполнения фононов при протекании туннельного тока. Неравновесные числа заполнения фононов определяются из функции Грина–Келдыша:

$$D^<(t, t') = -i \langle b^+(t') b(t) \rangle. \quad (10)$$

В стационарном состоянии эта функция удовлетворяет соотношению

$$D^<(\Omega) = 2iN(\Omega)\text{Im}D^R(\Omega), \quad (11)$$

что позволяет вычислить числа заполнения  $N(\Omega)$ . Заметим, что в неравновесной ситуации не равны нулю также “аномальные” фоновые средние, что приводит к появлению функций Грина вида  $B^<(t, t') = -i \langle b(t) b(t') \rangle$ . В неравновесной, но стационарной ситуации, при фиксированном токе через контакт, фоновые функции Грина в фурье-представлении удовлетворяют уравнению Дайсона:

$$\begin{aligned} D^{\alpha\beta}(\Omega) &= D_0^{\alpha\beta}(\Omega) + \\ &+ D_0^{\alpha\gamma}(\Omega) \{ \Pi_{dd}^{\gamma\delta}(\Omega) D^{\delta\beta}(\Omega) + \Pi_{db}^{\gamma\delta}(\Omega) B^{\delta\beta}(\Omega) \}, \\ B^{\alpha\beta}(\Omega) &= D_0^{\alpha\gamma}(-\Omega) \{ \Pi_{bd}^{\gamma\delta}(\Omega) D^{\delta\beta}(\Omega) + \\ &+ \Pi_{bb}^{\gamma\delta}(\Omega) B^{\delta\beta}(\Omega) \}, \end{aligned} \quad (12)$$

где  $D_0$  – равновесная функция Грина фононов:

$$D_0^R(\Omega) = \frac{1}{\Omega + i\delta - \omega_0}, \quad (13)$$

$$D_0^<(\Omega) = -2\pi i N_0(\omega_0) \delta(\Omega - \omega_0),$$

а  $N_0$  – распределение Бозе. Из-за интерференции двух типов электрон-фононного взаимодействия при туннелировании поляризационные операторы имеют вид

$$\begin{aligned} \Pi_{dd} &= (\alpha_k - \lambda_k)^2 \Pi_{1k} + (\alpha_k + \lambda_k)^2 \Pi_{k1} + (k \rightarrow p), \\ \Pi_{bb} &= (\alpha_k + \lambda_k)^2 \Pi_{1k} + (\alpha_k - \lambda_k)^2 \Pi_{k1} + (k \rightarrow p), \\ \Pi_{bd} &= \Pi_{db} = (\alpha_k^2 - \lambda_k^2) (\Pi_{1k} + \Pi_{k1}) + (k \rightarrow p), \end{aligned} \quad (14)$$

где в первом порядке по электрон-фононному взаимодействию

$$\begin{aligned} \Pi_{1k}^R(\Omega) &= \\ -iT_k^2 \sum_{\mathbf{k}} \int \frac{d\omega}{2\pi} & [G_1^R(\omega) G_k^<(\omega - \Omega) + G_1^<(\omega) G_k^A(\omega - \Omega)], \\ \Pi_{1k}^<(\Omega) &= iT_k^2 \sum_{\mathbf{k}} \int \frac{d\omega}{2\pi} [G_1^<(\omega) G_k^>(\omega - \Omega)]. \end{aligned} \quad (15)$$

Функции Грина электронов в берегах контакта ( $G_{k(p)}$ ) и на уровне  $\varepsilon_1$  ( $G_1$ ) вычисляются с учетом всех туннельных переходов без участия фононов [9]. За счет туннельных переходов уровень  $\varepsilon_1$  приобретает ширину  $\gamma = \gamma_k + \gamma_p$ , где  $\gamma_{k(p)} = \pi T_{k(p)}^2 \nu_{k(p)}$  – скорости туннельных переходов в берега контакта ( $\nu_{k(p)}$  – плотность состояний в берегах контакта). Функции  $\Pi_{k1}$ ,  $\Pi_{p1}$ ,  $\Pi_{1p}$  определяются аналогично (15). В приближении широкой зоны для берегов контакта максимальная величина как действительной, так и мнимой частей этих операторов одного

порядка:  $\text{Im}\Pi_{1k}^R \simeq \text{Re}\Pi_{1k}^R \simeq \gamma_k$ . Электрон-фононное взаимодействие предполагается достаточно слабым, так что  $\alpha^2\gamma \ll \omega_0$  и  $\lambda^2\gamma \ll \omega_0$ . Тогда изменением фононных частот можно пренебречь и учитывать только мнимые части поляризационных операторов, определяющие уширение фононных линий:  $\text{Im}\Pi_{dd}^R \equiv \Gamma$ . Поскольку  $\text{Im}\Pi_{bd}^R \simeq \text{Im}\Pi_{bb}^R \simeq \text{Im}\Pi_{dd}^R$ , из уравнения Дайсона (12) легко получить, что с точностью до величин порядка  $\Gamma^2/\omega_0^2$  спектральная функция фононов может быть заменена во всех интегралах на  $\delta$ -функцию

$$\text{Im}D^R(\Omega) \simeq \frac{\Gamma(\Omega)}{(\Omega - \omega_0)^2 + \Gamma(\Omega)^2} \simeq -\pi\delta(\Omega - \omega_0). \quad (16)$$

Используя систему уравнений (12) для компонент  $D^<$  и  $B^<$ , мы получим следующее точное решение:

$$\begin{aligned} D^<(\Omega) &= -D^R(\Omega)\tilde{\Pi}^<(\Omega)D^A(\Omega), \\ B^<(\Omega) &= \\ &= \frac{\Pi_{bd}^R(\Omega)D^<(\Omega) - \Pi_{bd}^<(\Omega)D^A(\Omega) - \Pi_{bb}^<(\Omega)B^A(\Omega)}{[D_0^{-1}(-\Omega) - \Pi_{bb}^R(\Omega)]}, \end{aligned} \quad (17)$$

где введено обозначение  $\tilde{\Pi}^<$  для следующей комбинации:

$$\begin{aligned} \tilde{\Pi}^<(\Omega) &= \Pi_{dd}^<(\Omega) + \\ &+ \Pi_{bd}^<(\Omega)2\text{Re} \left[ \frac{\Pi_{db}^R}{D_0^{-1}(-\Omega) - \Pi_{bb}^R(\Omega)} \right] + \\ &+ \Pi_{bb}^<(\Omega) \left| \frac{\Pi_{db}^R}{D_0^{-1}(-\Omega) - \Pi_{bb}^R(\Omega)} \right|^2. \end{aligned} \quad (18)$$

Второй и третий члены в правой части имеют дополнительную малость  $(\Gamma/\omega_0)^2$  по сравнению с первым и могут быть отброшены. Поэтому из формул (17) и (11) следует, что неравновесные числа заполнения фононов будут равны

$$N(\Omega) = \frac{i\Pi_{dd}^<(\Omega)}{2\text{Im}\Pi_{dd}^R(\Omega)}. \quad (19)$$

Подставляя в формулы (15) явные выражения для функций Грина и интегрируя по импульсам  $k$  и  $p$ , для функций  $\Pi_{dd}^<(\Omega)$  и  $\text{Im}\Pi_{dd}^R(\Omega)$  получим:

$$\begin{aligned} \text{Im}\Pi_{dd}^R(\Omega) &= 2 \int \frac{d\omega}{2\pi} \text{Im}G_1^A(\omega) \times \\ &\times \left\{ [\gamma_k(\alpha_k - \lambda)^2(n_k(\omega) - n_k(\omega - \Omega)) + (k \rightarrow p)] + \right. \\ &+ [\gamma_k(\alpha_k + \lambda)^2(n_k(\omega + \Omega) - n_k(\omega)) + (k \rightarrow p)] + \\ &+ 4 \frac{\gamma_p\gamma_k}{\gamma} \lambda(\alpha_p - \alpha_k)(n_p(\omega) - n_k(\omega)) \left. \right\}, \\ i\Pi_{dd}^<(\Omega) &= 2\text{Im}\Pi_{dd}^R(\Omega)N_0(\Omega) + P^<(\Omega), \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} P^<(\Omega) &= 4 \frac{\gamma_p\gamma_k}{\gamma} \int \frac{d\omega}{2\pi} \text{Im}G_1^A(\omega) \times \\ &\times \left\{ [(\alpha_k - \lambda)^2(n_k(\omega - \Omega) - 1) + (\alpha_k + \lambda)^2n_k(\omega + \Omega) - \right. \\ &\left. - (k \rightarrow p)] + 4\lambda N_0(\Omega)(\alpha_k - \alpha_p) \right\} (n_p(\omega) - n_k(\omega)). \end{aligned} \quad (21)$$

Формула для фононных чисел заполнения (19) разбивается на равновесные числа заполнения и неравновесную добавку, вызванную туннельным током:  $N(\Omega) = N_0(\Omega) + \Delta N(\Omega)$ , где

$$\Delta N(\Omega) = \frac{P^<(\Omega)}{2\text{Im}\Pi_{dd}^R(\Omega)}. \quad (22)$$

Неравновесные числа заполнения всегда пропорциональны плотности туннельного тока:  $j(\omega) = \gamma_p\gamma_k/\gamma(n_p(\omega) - n_k(\omega))\text{Im}G^A(\omega)$ , обращаясь в нуль при  $j = 0$ .

Анализ формул (20)–(22) позволяет установить условия, при которых излучение фононов будет сильным или, наоборот, слабым. Слабое излучение фононов будет наблюдаться при резком отличии величины туннельной гибридизации промежуточной системы с берегами контакта, например, при  $\Gamma_p \gg \Gamma_k$ ,  $\gamma_p \gg \gamma_k$ . Неравновесные числа заполнения колебательной моды по порядку величины будут равны  $\Delta N \simeq (\Gamma_k/\Gamma_p + \gamma_k/\gamma_p)$ . Наиболее слабый разогрев будет происходить в том случае, если промежуточный уровень энергии  $\varepsilon_1$  лежит вблизи уровня Ферми берега “ $p$ ”, с которым он связан сильнее, так что  $E_F^p - \varepsilon_1$  и  $\omega_0$  порядка  $\gamma$ . Тогда даже при напряжениях  $eV \gg \varepsilon_1$  возмущения фононной подсистемы будут малы:  $\Delta N \ll 1$ .

Сильная генерация фононов будет происходить, если уровень  $\varepsilon_1$  изначально лежал достаточно глубоко под  $E_F$ , так что  $E_F^p - \varepsilon_1 \geq \omega_0$  и состояние  $\varepsilon_1$  примерно одинаково гибридизовано с состояниями обоих берегов  $\Gamma_p \simeq \Gamma_k$ ,  $\gamma_p \simeq \gamma_k$ . Тогда, как только напряжение на контакте достигает значения  $\varepsilon_1$ , начинается сильное возбуждение колебаний. Максимально возможные числа заполнения при больших напряжениях можно также легко оценить:  $\Delta N \simeq (\varepsilon_1^2/\gamma\omega_0)$ .

На рис.1 сравниваются рассчитанные зависимости фононных чисел заполнения  $N_{\text{phon}}$  от напряжения в симметричной туннельной системе и в системе, в которой туннельная связь с одним из берегов много больше, чем с другим. В случае симметричного контакта число фононов почти не возрастает в широком интервале напряжений от  $\omega_0$  до  $\varepsilon_1 + \omega_0$ , после чего начинается резкий рост возбуждения. Для несимметричного контакта рост числа фононов является более

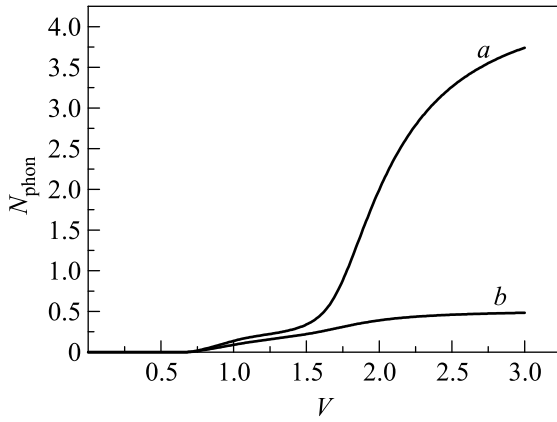


Рис.1. Зависимость чисел заполнения от напряжения для системы с  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\omega_0 = 0.7$ ,  $\lambda = 0.15$ :  $a$  – Сильная генерация фононов при  $\gamma_p = \gamma_k = 0.1$ ,  $\alpha_p = 0.55$ ,  $\alpha_k = 0.65$ ;  $b$  – Подавленная генерация в асимметричной системе:  $\gamma_p = 0.3$ ,  $\gamma_k = 0.05$ ,  $\alpha_p = 0.55$ ,  $\alpha_k = 0.25$

медленным, так что при больших напряжениях генерация фононов заметно слабее.

Важным свойством рассматриваемой модели является наличие интерференции между двумя процессами туннелирования с участием фононов. Небольшое изменение в соотношении различных констант  $\alpha$  и  $\lambda$  приводит к существенному подавлению или усилению фононной генерации. Это свойство иллюстрирует рис.2, на котором рассчитаны неравновесные

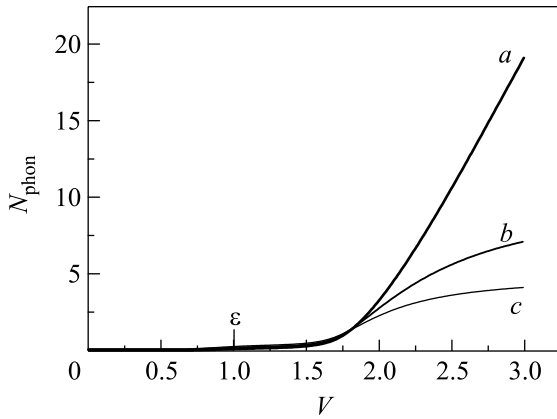


Рис.2. Изменение степени возбуждения системы при небольшом относительном изменении параметров  $\alpha_p, \alpha_k$ . Параметры:  $\varepsilon_1 = 1$ ,  $\omega_0 = 0.7$ ,  $\lambda = 0.15$ ,  $\gamma_p = \gamma_k = 0.1$ .  $a$  –  $\alpha_k = 0.55$ ,  $\alpha_p = 0.65$ ,  $b$  –  $\alpha_k = \alpha_p = 0.55$ ,  $c$  –  $\alpha_k = 0.65$ ,  $\alpha_p = 0.55$

фононные числа при небольшом изменении констант  $\alpha_k, \alpha_p$ . Такая разница в поведении системы определяется в основном последним слагаемым в формуле (20), пропорциональным произведению  $\lambda(\alpha_p - \alpha_k)$ .

При достаточно большой разнице в скорости туннелирования с участием фононов на разные берега контакта может развиваться очень сильная генерация фононов, связанная с обращением в нуль знаменателя в формуле (22). Для адекватного рассмотрения этого явления надо учитывать нелинейные процессы, ограничивающие возбуждение системы, аналогично работе [9].

Во многих случаях (и в теории, и в эксперименте) важно определить амплитуды раскачки атомов в молекуле туннельным током. В равновесной ситуации амплитуда колебаний атомов полностью определяется числами заполнения колебательных мод. Но в неравновесной ситуации среднее квадратичное отклонение атомов определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \langle \delta R^2 \rangle &= \frac{\hbar}{2M\omega_0} \langle (b + b^+)(b + b^+) \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2M\omega_0} [2iD^<(t, t) + 1 + iB(t, t) + iB^+(t, t)]. \end{aligned} \quad (23)$$

Кроме обычных отклонений, аналогичных равновесным тепловым флуктуациям атомов, появляются дополнительные смещения, пропорциональные  $-2\text{Im}B^<$ . В некоторых ситуациях этот дополнительный вклад может быть не слишком мал. Используя формулы (12), (17) и оставляя опять только мнимые части поляризационных операторов ( $\Gamma_{dd} \equiv \text{Im}\Pi_{dd}^R$  и т.д.), приходим к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \text{Im}B^<(\Omega) &= \\ &= i \frac{[\Gamma_{bb}\Gamma_{bd}\Pi_{dd}^<(\Omega) + ((\Omega^2 - \omega_0^2) + \Gamma_{dd}\Gamma_{bb})\Pi_{bd}^<(\Omega)]}{((\Omega + \omega_0)^2 + \Gamma_{bb}^2)((\Omega - \omega_0)^2 + \Gamma_{dd}^2)}. \end{aligned} \quad (24)$$

В двух предельных случаях, когда  $\lambda \gg \alpha$  или  $\lambda \ll \alpha$ , ответ упрощается, так как все поляризационные операторы теперь одинаковы. Но в этих двух предельных случаях дополнительные смещения, связанные с функцией  $\text{Im}B^<(\Omega)$  имеют разный знак:

$$\begin{aligned} \text{Im}B^<(t, t) &= \\ &= \pm \int \frac{(\Omega^2 - \omega_0^2 + 2\Gamma_{dd}^2)i\Pi_{dd}^<(\Omega)}{((\Omega - \omega_0)^2 + \Gamma_{dd}^2)((\Omega + \omega_0)^2 + \Gamma_{dd}^2)} \frac{d\Omega}{2\pi} \end{aligned} \quad (25)$$

(“+” для  $\lambda \gg \alpha$  и “–” для  $\lambda \ll \alpha$ ). Интеграл в формуле (25) имеет особенности при напряжениях  $eV$ , близких к  $eV \simeq |\varepsilon_1| + \omega_0$ . Эти особенности возникают из-за ступенчатого изменения  $\Pi_{dd}^<(\Omega)$  (21), накладывающегося на зависимость подынтегральной функции вида  $1/\Omega$  в некоторой области частот. Несмотря на то, что в целом функция  $B$  имеет по сравнению с обычной функцией  $D$  дополнительный малый параметр  $\Gamma_{dd}/\omega_0$ , она может быть существенна вблизи резонансного напряжения  $eV \simeq |\varepsilon_1| + \omega_0$  при условии,

что  $|eV| \gg \gamma$ . При этих напряжениях функция  $B^<$  логарифмически растет, и ее зависимость от напряжения имеет вид

$$|\text{Im}B^<(t, t)| \simeq \frac{\Gamma_{dd}}{\omega_0} \ln \left[ \frac{\omega_0^2}{(eV - |\varepsilon_1| - \omega_0)^2 + \gamma^2} \right]. \quad (26)$$

Если ширина  $\Gamma_{dd}$  больше, чем туннельная ширина  $\gamma$ , тогда параметр обрезания  $\gamma$  под логарифмом должен быть заменен на  $\Gamma_{dd}$ . Можно показать, что вклад от аномальных функций в  $\langle \delta R^2 \rangle$  (23) по абсолютной величине всегда меньше положительного вклада  $(1 + 2iD^<)$ , так что  $\langle \delta R^2 \rangle$ , конечно, всегда положительная величина. При  $\Gamma_{dd} \simeq \gamma \simeq 10^{-1} \div 10^{-2} \omega_0$  дополнительное смещение, связанное с  $B$ , составляет  $\simeq 0.5 \div 0.1$  (в безразмерных единицах). Этот вклад может быть заметным, когда неравновесные фононные числа заполнения малы. Такое изменение среднеквадратичных отклонений связано с переходом фононной подсистемы под действием туннельных переходов как внешнего поля в состояние, являющееся суперпозицией состояний с различными фононными числами.

Таким образом, в рамках адиабатической схемы показано, что гамильтониан электрон-фононного взаимодействия при туннелировании через одиночный электронный уровень молекулы содержит два разных вклада. Оба вклада в электрон-фононное взаимодействие (6) пропорциональны матричным элементам туннелирования  $T_{p,k}$ , что явно показывает, что в одноуровневой модели все электрон-фононное взаимодействие связано только с процессами туннелирования, никакого взаимодействия в изолированной молекуле здесь нет. Заметим, что вводить электрон-фононное взаимодействие в одноуровневой модели,

рассматривая изменение энергии электронного состояния  $\varepsilon_1$  от  $R$  как причину такого взаимодействия [10], совершенно неправильно. Тот факт, что эта энергия изменяется при движении ядер, уже учтен в определении самих колебательных мод.

Обнаружено, что интерференция двух каналов взаимодействия приводит при разных условиях либо к усилению, либо к подавлению генерации фононов. Показано, что в неравновесной ситуации появляется поправка к среднеквадратичному смещению атомов, имеющая разный знак в зависимости от того, какой канал взаимодействия является определяющим.

Работа выполнена при поддержке грантов НШ-4464.2006.2, Российского фонда фундаментальных исследований # 05-02-19806 и # 06-02-17179.

- 
1. H. J. Lee and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **85**, 1914 (2000).
  2. L. H. Yu, Z. K. Keane, J. W. Ciszek et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 266802 (2004).
  3. R. H. M. Smit, Y. Noat, C. Untiedt et al., Nature (London) **419**, 906 (2002).
  4. D. Djukic, K. S. Thygesen, C. Untiedt et al., Phys. Rev. B **71**, 161402(R) (2005).
  5. J. W. Gadzuk, Phys. Rev. B **44**, 13466 (1991).
  6. S. G. Tikhodeev and H. Ueba, Phys. Rev. B **70**, 125414 (2004).
  7. J. Koch, M. Semmelhack, F. von Open, and A. Nitzan, cond-mat/0504095v2.
  8. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory Of Crystal Lattices*, Oxford University Press, London, 1954.
  9. P. I. Arseyev and N. S. Maslova, Письма в ЖЭТФ **84**, 99 (2006).
  10. B. N. J. Persson and A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **59**, 339 (1987).