

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

На правах рукописи

Щадилова Юлия Евгеньевна

**Теоретическое исследование механизмов  
управления единичными  
адсорбированными молекулами на  
поверхности твердого тела**

01.04.02 — Теоретическая физика

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н. Тиходеев С.Г.

Москва – 2014

# Содержание

Введение . . . . .	4
<b>1 Обзор экспериментальных работ . . . . .</b>	<b>9</b>
1.1 Ключ Айглера - первый атомарный переключатель. . . . .	10
1.2 Неупругая туннельная спектроскопия и управление молекулами . . . . .	12
1.3 Химия единичных молекул на поверхности твердого тела . . . . .	13
1.4 Селективное формирование химических связей. . . . .	14
1.5 Кластерное упорядочение молекул на поверхности твердого тела . . . . .	15
1.6 Диссоциация молекулярного кислорода на поверхности платины(111) . . . . .	16
1.7 Вращение молекулярного кислорода на поверхности платины(111) . . . . .	19
1.8 Перемещение молекулы монооксида углерода на поверхности палладия(110) . . . . .	21
1.9 Вращение молекулы ацетилена на поверхности меди(001) . . . . .	22
1.10 Изомеризация молекулы хлорнитробензола на поверхности меди(111) . . . . .	25
<b>2 Обзор теоретических методов . . . . .</b>	<b>28</b>
2.1 Минимальный эффективный гамильтониан . . . . .	29
2.2 Функция Грина адсорбата . . . . .	30
2.3 Фононная функция Грина . . . . .	32
2.4 Скорость генерации фононов . . . . .	33
2.5 Туннельный ток . . . . .	34
2.6 Процесс некогерентной активации . . . . .	35
2.7 $\tau$ -представление функций Грина . . . . .	36
<b>3 Управление единичными молекулами за счет ангармонизма колебательных мод . . . . .</b>	<b>39</b>
3.1 Колебательные моды ацетилена на Cu(001) . . . . .	40
3.2 Модель нелинейных пружинок . . . . .	43
3.3 Кинетика возбуждения колебательной моды ацетилена за счет ангармонизма . . . . .	46
3.3.1 Эффективный Гамильтониан . . . . .	46
3.3.2 Скорость генерации фононов за счет ангармонизма (1) . . . . .	48
3.3.3 Скорость генерации фононов за счет ангармонизма (2) . . . . .	52
3.3.4 Вычисление интегральной скорости неупругого процесса . . . . .	53
3.3.5 Вычисление скорости релаксации высокочастотных фононов на резонансной частоте. . . . .	54

3.4	Процесс надбарьерного возбуждения колебательной моды реакции . . . . .	57
3.4.1	Процесс прямого надбарьерного возбуждения колебательной моды вращения . . . . .	58
3.4.2	Случай низкого активационного барьера . . . . .	59
3.4.3	Случай промежуточного активационного барьера . . . . .	60
3.4.4	Случай высокого активационного барьера . . . . .	60
3.5	Сравнение аналитического расчета с экспериментальными данными: вращение $C_2H_2$ на $Cu(001)$ . . . . .	61
3.5.1	$C_2H_2/Cu(001)$ . . . . .	62
3.5.2	$C_2D_2/Cu(001)$ . . . . .	65
3.6	Выводы к главе . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Одноэлектронный комбинационный процесс возбуждения колебательных мод адсорбата . . . . .</b>	<b>68</b>
4.1	Элементарные процессы, приводящие к возбуждению пары когерентных фононов неупругим туннельным током . . . . .	69
4.2	Изомеризация хлорнитробензола на поверхности $Cu(111)$ . Модельный расчет скорости процесса. . . . .	73
4.3	Вращение молекулы ацетилена на поверхности $Cu(001)$ . Низкоэнергетический порог. . . . .	79
4.4	Выводы к главе . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Управление единичными адсорбатами за счет координатной зависимости туннельных матричных элементов . . . . .</b>	<b>86</b>
5.1	Модель . . . . .	88
5.2	Оценка производных туннельного матричного элемента. . . . .	89
5.3	Фононная функция Грина . . . . .	89
5.4	Кинетическое уравнение и скорость генерации фононов. . . . .	91
5.5	Расчет адсорбатных функций Грина . . . . .	94
5.6	Учет асимметричности производных матричного элемента по координате. . . . .	96
5.7	Выводы к главе . . . . .	97
	<b>Заключение . . . . .</b>	<b>98</b>
	<b>Список работ автора . . . . .</b>	<b>100</b>
	<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>101</b>
	<b>Список рисунков . . . . .</b>	<b>113</b>
	<b>Список таблиц . . . . .</b>	<b>114</b>
<b>A</b>	<b>Схема расчета нормальных координат и коэффициентов ангармонизма . . . . .</b>	<b>115</b>

# Введение

Развитие сканирующей туннельной микроскопии [1] и спектроскопии в последние два десятилетия привело к появлению возможности управления единичными атомами и молекулами. Прорыв в этой области экспериментальной физики произошел сразу после выполнения пионерского эксперимента в 1991 году в компании IBM по управлению положением атома ксенона в туннельном контакте [2]. Сразу после этого последовало большое количество работ, раскрывающих различные аспекты и возможности управления единичными молекулами и атомами: от управления молекулами в пространстве [3, 4] до управления химическими свойствами единичных адсорбатов [5].

Теоретический анализ экспериментов по управлению единичных адсорбатов основывается на механизмах локального возбуждения колебательных мод адсорбата [6, 7]. До недавнего времени такой анализ в основном включал в себя в основном рассмотрение одномодового колебательного приближения для описания физических процессов, происходящих в такой системе. В частности, большое количество работ посвящено процессу прямого возбуждения колебательной степени свободы системы при неупругом рассеянии туннелирующих электронов на адсорбированной молекуле или атоме. Подразумевается, что возбуждаемая колебательная мода является ответственной за процессы надбарьерной активации, и, следовательно, за процесс управления единичным адсорбатом. Однако хорошо известно, что существуют системы, где такого упрощенного описания недостаточно и необходимо учитывать возможные процессы с участием нескольких колебательных степеней свободы.

В пионерской работе по управлению частотой вращения молекулы ацетилена на поверхности меди [8] было обнаружено, что процесс возбуждения вращательной моды идет не напрямую неупругим туннельным током, а через возбуждение им сначала высокочастотной моды растяжения C–H связи. В литературе неоднократно отмечалась важность учета возбуждения колебательных мод за счет ангармонического взаимодействия [4, 9–13]. В работах [9, 12] авторы рассмотрели механизм возбуждения колебательной моды реакции за счет ангармонической связи с высоко частотной колебательной модой, и показали, что в том случае, когда энергия высокочастотного колебания превосходит высоту активационного барьера, скорость реакции будет определяться одно-электронным процессом возбуждения высокочастотной колебательной моды. Но такого механизма оказывается недостаточно для того, чтобы объяснить особенности вращения ацетилена на поверхности меди [8]. В частности, переход от одно- к многоэлектронному процессу

активации вращения ацетилена может быть объяснен только при учете процесса передачи энергии во вращательную моду за счет ангармонизма.

Еще одна особенность управления единичными молекулами с помощью сканирующего туннельного микроскопа – наличие порогов реакций, не соответствующих ни одной из колебательных мод адсорбата. Например, такой порог наблюдался в работах по вращению ацетилена  $C_2H_2/Cu(001)$  [8], по изомеризации хлорнитробензола на  $Cu(111)$  [14–16]. Для объяснения такой особенности необходимо рассмотреть процесс неупругого туннелирования электронов с возбуждением нескольких колебательных мод адсорбата.

В рамках простой модели электрон-фононного взаимодействия [6], учитывающей только зависимость энергии уровня адсорбата от положения адсорбата в туннельном контакте, не могут быть объяснены особенности, связанные с зависимостью туннельных матричных элементов от положения адсорбата в туннельном контакте. В работе [17] была предложена модель для описания возбуждения колебательных мод, которая включает в себя зависимость туннельных матричных элементов от положения адсорбата в контакте СТМ. Основываясь на предложенной в [17] модели, необходимо рассмотреть зависимости процессов возбуждения и релаксации колебательной подсистемы, и сравнить с результатами существующих моделей.

Таким образом, для более полного понимания механизмов управления единичными адсорбированными атомами и молекулами необходимо выйти за рамки ранее развитых приближений и разработать более полное описание процессов взаимодействия туннелирующих электронов с колебательными модами адсорбатов, с учетом ангармонических взаимодействий между последними. Это весьма важная, интересная и актуальная задача.

**Целью** данной работы является теоретическое описание процессов, ответственных за управление единичными адсорбатами в туннельном контакте сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) за счет неупругого туннелирования электронов. Рассматриваемые процессы включают в себя механизмы, основанные как на взаимодействии нескольких колебательных мод, а так и на зависимости электрон-фононного взаимодействия от положения адсорбата в туннельном контакте.

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать роль взаимодействия между колебательными модами адсорбата на процесс управления единичными адсорбатами в туннельном контакте. Построить эффективную модель для описания процессов непрямого возбуждения колебательных мод, за счет неупругого туннелирования электронов с возбуждением одной колебательной степени свободы с последующей передачей энергии в другие колебательные степени свободы за счет фонон-фононного взаимодействия.
2. Рассмотреть случай вращения молекулы  $C_2H_2$  на поверхности  $Cu(001)$ . На основе экспериментальных данных и данных расчетов *ab-initio* произвести вычисление коэффициентов ангармонизма для упрощенной модели, которая качественно описывает рассматриваемую физическую систему.

- Используя качественную оценку параметров ангармонизма для молекулы  $C_2H_2/Cu(001)$ , вычислить с помощью диаграммой техники Кельша скорости процессов перераспределения энергии между различными колебательными модами молекулы. Проанализировать возможные сценарии управления единичной молекулой  $C_2H_2/Cu(001)$ , в зависимости от экспериментальной реализации. Сравнить данные расчетов с экспериментальными данными.
- Исследовать механизм комбинационного возбуждения неупругим током нескольких колебательных мод адсорбата и предложить простейший эффективный гамильтониан, описывающий такие процессы. Проанализировать скорость передачи энергии от электронных степеней свободы молекулы в колебательные моды с помощью диаграммной техники Келдыша. Получить простые выражения для сравнения данных с результатами эксперимента. Сделать оценку для частоты вращения молекулы  $C_2H_2/Cu(001)$  и частоты изомеризации  $ClC_6H_4NO_2/Cu(111)$ , для условий экспериментов в работах [8, 14]. Произвести сравнение результатов расчета с экспериментальными данными.
- Исследовать влияние расстояния адсорбата до туннельных контактов СТМ на скорость локального разогрева колебательных мод адсорбата. С помощью диаграммной техники Келдыша провести анализ скорости генерации колебательных мод молекулы при ее смещении относительно поверхности металла, на котором адсорбирована молекула или атом. Произвести сравнение с теоретической моделью прямого возбуждения колебательной моды реакции молекулы [6, 7].

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Вращение молекулы  $C_2H_2/Cu(001)$  в СТМ под действием неупругого туннельного тока обусловлено тремя процессами, наблюдаемыми при разных значениях напряжения и тока в контакте: прямым надбарьерным возбуждением, ангармоническим взаимодействием между несколькими колебательными модами, а также комбинационным процессом возбуждения нескольких колебательных мод.
- Предвестником вращения ацетилена на поверхности  $Cu(110)$  является мода асимметричного вращения.
- Ангармоническое взаимодействие между колебательными модами молекулы  $C_2H_2/Cu(001)$  приводит к квадратичной зависимости частоты поворотов молекулы от туннельного тока, протекающего между контактами СТМ.
- Изомеризация молекулы  $C_6H_4ClNO_2/Cu(111)$  вызвана неупругим рассеянием электронов с одновременным возбуждением двух колебательных мод адсорбата.
- Скорость генерации фононов неупругим током в СТМ контакте за счет прямого возбуждения колебательных мод и за счет изменения электронного уровня адсорбата

от положения молекулы имеют идентичную функциональную зависимость и отличаются сдвигом фононной частоты колебательной моды.

**Актуальность работы** обусловлена экспериментальным прогрессом в области управления единичными адсорбатами в туннельном контакте СТМ и недостаточностью существующего теоретического описания фундаментальных процессов, приводящих к управлению молекулами и атомами.

### **Научная новизна:**

1. Впервые получено аналитическое выражение для скорости генерации локальных возбуждений реакции за счет ангармоничного взаимодействия с колебательной модой, возбуждаемой напрямую неупругим туннельным током.
2. Впервые построена простая физическая модель колебательных мод молекулы ацетилена на  $\text{Cu}(001)$  с учетом ангармонизма, в гармоническом приближении воспроизводящая результаты расчета методом функционала плотности. Это позволило определить колебательную моду, которая является скрытой модой вращения в эксперименте по вращению молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Cu}(001)$ .
3. Впервые рассчитана частота вращений  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Cu}(001)$  в линейном и нелинейном по туннельному току режимах и проведено сравнение с экспериментом.
4. Впервые рассчитана частота вращения  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Cu}(001)$  за счет механизма возбуждения нескольких колебательных мод неупругим туннельным током в туннельном контакте СТМ.
5. Впервые рассчитана частота изомеризации молекулы  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2/\text{Cu}(111)$ , за счет механизма возбуждения нескольких колебательных мод неупругим туннельным током в туннельном контакте СТМ.
6. Было выполнено оригинальное исследование влияния колебаний молекулы в туннельном контакте на величину скорости генерации фононов.

**Научная и практическая значимость.** Результаты, представленные в диссертации, имеют высокую ценность и практическую значимость для анализа современных экспериментальных данных в области управления единичными адсорбатами.

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается их сравнением с экспериментальными данными, опубликованными в ведущих научных журналах, а также проверкой согласованности с известными результатами в предельных случаях.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на следующих научных конференциях

1. School and Workshop “Developments and Prospects in Quantum Impurity Physics”, 2011, Dresden, Germany (постерный доклад).

2. X-я Российская конференция “Полупроводники-2011”, 2011, Нижний Новгород, Россия (устный доклад).
3. I-я международная школа по физики поверхности “Технологии и Измерения атомного масштаба”, 2011, Великий Новгород, Россия (постерный доклад).
4. XVII Международный симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника 2013, Нижний Новгород, Россия (постерный доклад).
5. “Controlled Atomic Dynamics on Solid Surfaces: Atom and Molecular Manipulation”, 2013, San Sebastian, Spain (постерный доклад).
6. XVIII Международный симпозиум “Нанофизика и наноэлектроника”, 2014, Нижний Новгород, Россия (устный доклад).

Результаты работы также докладывались на научных семинарах ИОФ РАН, семинарах отделения теоретической физики ФИАН, на научном семинаре кафедре квантовой электроники физического факультета МГУ им. Ломоносова.

**Личный вклад.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

**Публикации.** Основные результаты по теме диссертации изложены в 5 печатных изданиях [A1,A2,A5-A7], 2 из которых изданы в ведущих рецензируемых журналах, входящих в международные системы цитирования, [A1,A5]; 3 — в тезисах докладов [A2,A6,A7].

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 116 страниц с 39 рисунками и 4 таблицами. Список литературы содержит 85 наименований.

# Глава 1

## Обзор экспериментальных работ по управлению единичными адсорбатами

В последние два десятилетия произошло активное развитие экспериментальных методов работы с единичными адсорбированными атомами и молекулами на поверхности твердого тела с помощью сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [1, 18, 19]. Метод сканирующей туннельной микроскопии [19] и неупругой туннельной спектроскопии [3] (STM-IETS) был разработан для изучения структурных и спектральных свойств поверхностей и адсорбатов с атомным разрешением. Метод неупругой туннельной спектроскопии молекул был впервые реализован в 1966 году Жаклевич (Jaklevic) и Ламбэ (Lambe) [20] для макроскопических контактов с  $10^9$  одинаковых молекул в области контактов. Позже в пионерской работе Биннинга (Binnig) в 1985 году [21] было предсказано, что в случае создания микроскопического контакта СТМ с достаточно низкими криогенными температурами идентификация и изучение единичных молекул будет возможным. *"Further, since operation of STM at cryogenic temperatures does not cause insurmountable problems, we trust that ISTM will become a valuable technique to identify and study single adsorbates."* (ISTM - Inelastic STM). Всего пять лет спустя в 1990 году [22] было показано, что с помощью неупругого туннельного тока можно управлять адсорбированными на поверхности твердого тела единичными атомами и молекулами, а также химическими процессами, происходящими с единичными адсорбатами.

Неупругие эффекты лежат в основе многих процессов переноса заряда через наноразмерные объекты, помещенные между двумя туннельными контактами. Они являются предметом исследований в совершенно различных областях физики конденсированного состояния, физической химии, физики наносистем. Важность этой темы была продемонстрирована в различных экспериментах по обнаружению и идентификации единичных молекул с помощью неупругих эффектов [3], в экспериментах по управлению реакциями, индуцированными неупругим туннельным током [4, 23], по управлению электронным транспортом в нанотрубках неупругим током [24], молекулярному движению [25], неупругому туннелированию через транзистор, состоящий

из единичной молекулы [26], в исследованиях электронного транспорта через атомные цепочки [27–29].

В следующих параграфах мы рассмотрим основные эксперименты, объясняющие механизмы управления, а также демонстрирующие возможности управления единичными объектами с атомным разрешением.

## 1.1 Ключ Айглера - первый атомарный переключатель.

Первыми работами по управлению единичным адсорбатом с помощью СТМ считаются эксперименты, проведенные в 1989-1991 годах сотрудниками лабораторий “IBM” (The International Business Machines Corporation) [2, 22, 30]. В этой серии экспериментов под руководством Д. Айглера (D. Eigler) было показано, что с помощью иглы СТМ можно перемещать единичные атомы ксенона по никелевой поверхности или между поверхностью и иглой СТМ. Они первыми продемонстрировали возможность создания искусственных структур, состоящих из отдельных атомов, путем их перемещения с помощью СТМ. Собранный ими при помощи 35 атомов ксенона аббревиатура компании “I-B-M” изображена на рисунке 1.1.

Вслед за этими экспериментами по перемещению единичного атома последовала демонстрация атомарного переключателя (Eigler switch) на основе того же принципа. Переключение в СТМ контакте осуществлялось между состояниями высокой и низкой проводимости, которые соответствуют положениям атома ксенона вблизи поверхности никеля (110) или вблизи вольфрамовой иглы СТМ [2]. Схематическое изображение такого переключателя приведено на рисунке 1.2.

Физические процессы, лежащие в основе управления единичным атомом, достаточно просты. У атома ксенона, связанного с поверхностью никеля и иглой СТМ, есть два равновесных положения, между которыми атом не может свободно перемещаться по причине наличия потенциального барьера между ними. Но при наличии туннельного тока в таком контакте может происходить передача энергии туннелирующих электронов в различные степени свободы, связанные с атомом ксенона. Перемещение атома ксенона осуществлялось с помощью приложенного напряжения в  $\pm 0.8$  В. Такие значения напряжения исключают возможность передачи энергии в электронные степени свободы атома. Следовательно, механизм с перераспределением энергии по электронным степеням свободы системы не может привести к преодолению потенциального барьера. Рассмотрим зависимость частоты перемещения атома как функцию туннельного тока, изображенную на рисунке 1.2. Она имеет степенной вид  $R(I) \approx I^n$ , где  $I$  есть полный туннельный ток, протекающий через контакт, а степень процесса равна  $n = 4.9 \pm 0.2$ . Впоследствии теоретически было показано [31–33], что такой вид зависимости скорости процесса от туннельного тока имеет место при последовательном возбуждении колебательных степеней свободы, причем  $n$  есть число последовательных возбуждений колебательной степени свободы, необходимое для преодоления потенциального барьера. То есть

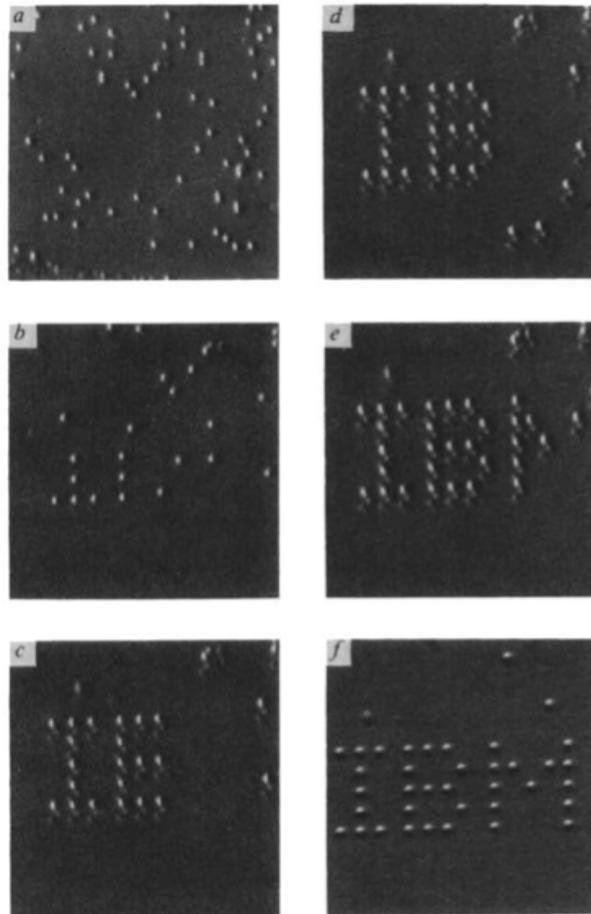


Рисунок 1.1: Рисунок из работы [22]. Процесс формирования надписи "I-V-M" с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

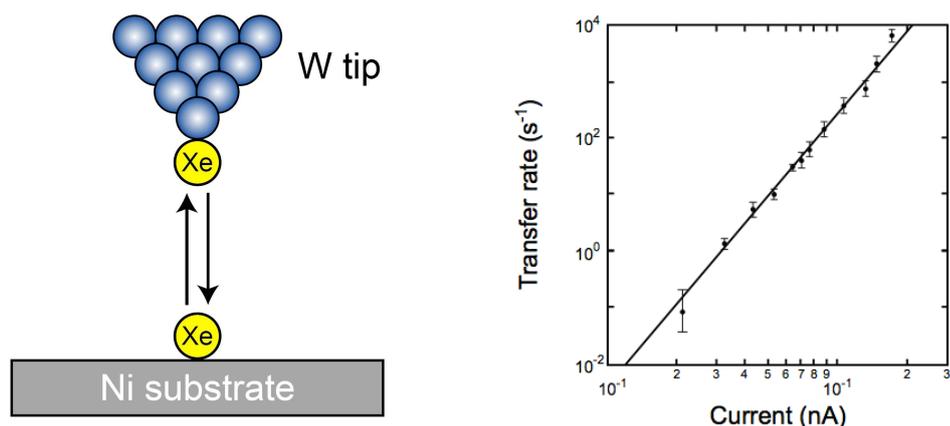


Рисунок 1.2: Рисунок из работы [13]. (1) Схематическое изображение перскока атома ксенона с поверхности никеля. (2) Зависимость частоты перемещений атома ксенона между между поверхностью никеля и вольфрамовой иглой СТМ от величины туннельного тока  $I$ .

атом преодолевает потенциальный барьер за счет серии возбуждений колебательных состояний, переходя последовательно в состояния с большей энергией, вплоть до перехода над барьером. Такой механизм надбарьерного возбуждения колебательной системы называется последовательным некогерентным возбуждением по лестнице колебательных уровней (incoherent ladder climbing process). Мы рассмотрим подробно такой процесс в главе 2.

## 1.2 Неупругая туннельная спектроскопия и управление молекулами

В процессе развития экспериментальной методики манипуляции единичными атомами и молекулами появилась возможность одновременного измерения скоростей процессов, происходящих с единичными объектами на поверхности твердого тела, и спектров неупругого электронного туннелирования (Inelastic tunneling spectra). В 1998 году была выполнена пионерская работа [8], которая открыла новое направление изучения одиночных атомов и молекул при помощи СТМ. В ней было произведено измерение частоты поворотов единичной молекулы ацетилена на поверхности меди, а также ее колебательного спектра. Зависимости  $I$ ,  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  от напряжения для молекулы ацетилена на поверхности Cu(100) из работы [8] представлены на рисунке 1.3.

Комбинация методов управления и неупругой туннельной спектроскопии колебательных мод позволила впоследствии детально изучить механизмы управления единичными молекулами [34,35]. Сопоставление энергий колебаний и порога реакции дало ключ к пониманию направления передачи энергии по колебательным степеням свободы такой молекулы. Исследование эффектов, вызванных ангармоническим взаимодействием

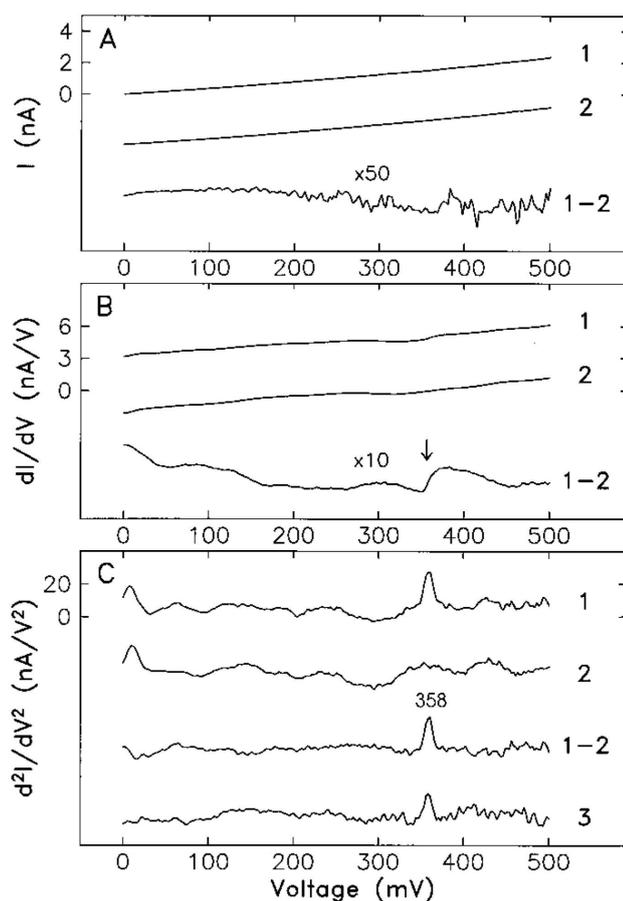


Рисунок 1.3: Рисунок из работ [3, 13]. Зависимости  $I$ ,  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  от напряжения для молекулы ацетилена на поверхности Cu(100). (1) игла-СТМ расположена над центром молекулы, (2) над поверхностью меди. Разность (1)-(2) на панелях В (для  $dI/dV$ ) и С (для  $d^2I/dV^2$ ) демонстрирует, соответственно, скачок и пик при напряжении 358 мВ (стрелка), который соответствует моде растяжения С-Н связи.

между колебательными модами молекулы, являются частью данной диссертационной работы и в деталях обсуждено в главе 3.

### 1.3 Химия единичных молекул на поверхности твердого тела

Сочетание получения топографического изображения одиночных молекул со спектроскопией их колебательных степеней свободы открыло возможность их однозначной идентификации и изучения изменений колебательных спектров, происходящих из-за взаимодействия единичных адсорбатов с поверхностью твердого тела или соседними адсорбированными частицами. А добавление управления пространственным положением адсорбатов делает возможным проведение и контроль химических реакций с единичными молекулами, где чрезвычайно важным этапом эксперимента является определение реагирующих элементов на одномолекулярном уровне.

Ли (Lee) и Хо (Ho) использовали СТМ для формирования химических комплексов СО-Fe. Формирование химической связи производилось за счет поднесения молекулы СО, прикрепленной к игле туннельного микроскопа, к адатому железа, находящемуся на поверхности серебра (110) [36]. На рис. 1.4 изображена схема различных шагов формирования одиночной связи. Сначала производилось сканирование поверхности для позиционирования иглы СТМ над единичной молекулой СО. Затем напряжение в СТМ-контакте увеличивалось с 70 мВ до 250 мВ, а туннельный ток увеличивался линейным образом с 0.1 до 10 нА. Это позволяло перенести молекулу СО с поверхности серебра на иглу микроскопа, см. рис. 1.4(а). На игле микроскопа молекула СО формировала химическую связь с адатомом железа через атом углерода. Несмотря на отсутствие систематического исследования механизма перемещения молекулы СО на иглу, в работе [36] предполагается, что процесс переноса СО на иглу может происходить за счет двух механизмов. Первый из них связан с многоквантовым возбуждением колебательной моды растяжения СО-Аг связи с последующей десорбцией молекулы. Во втором случае предполагается, что перемещение молекулы может быть выполнено при помощи локального разогрева моды растяжения С-О связи с последовательным переносом энергии от возбуждаемой моды к моде, ответственной за растяжения СО-Аг связи. На следующем этапе производился перенос молекулы СО в точку поверхности, расположенную над адатомом железа, см. рис. 1.4(б). Затем производилось формирование химической связи между молекулой СО и адатомом, сопровождаемое уменьшением напряжения и туннельного тока в контакте. При опускании молекулы вблизи поверхности формировался СО-Fe комплекс. Продукт такой химической реакции Fe(CO) был подтвержден наличием красного смещения энергии моды растяжения С-О, полученного с помощью неупругой туннельной спектроскопии колебательных мод. Авторы работы отметили, что возможность пошагового контроля образования связи адсорбированных химических частиц на одномолекулярном уровне предоставляет огромные возможности для понимания природы химической связи и ее визуализации в реальном пространстве. Важная функция неупругой сканирующей туннельной микроскопии состоит в подтверждении и идентификации новых образующихся химических связей.

## 1.4 Селективное формирование химических связей.

Еще один важный этап развития экспериментальных методов управления единичными химическими реакциями заключался в пространственно-выборочном контроле двухмолекулярной реакции окисления единичной молекулы СО на поверхности серебра (110) с участием СТМ [37]. В данном эксперименте атомарный кислород был приготовлен при помощи диссоциации одиночной молекулы О<sub>2</sub> при приложении напряжения к контакту, где между иглой СТМ и поверхностью располагалась единичная молекула. На той же поверхности располагалась адсорбированная молекула СО,

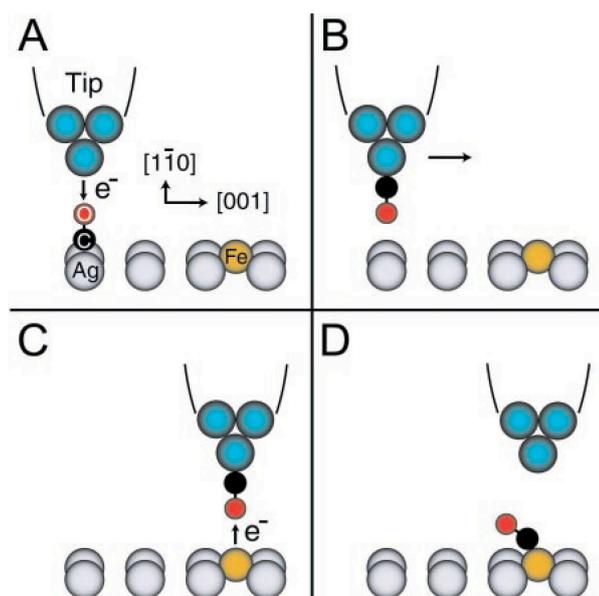


Рисунок 1.4: Рисунок из работ [13,36]. Схематическое изображение этапов формирования единичной связи Fe(CO) с помощью отсоединения молекулы монооксида углерода от поверхности Ag(110) и ее прикрепления к атому железа.

которая колебалась в направлении расположения адсорбированного атомарного кислорода. Такое колебательное движение было инициировано при приложении напряжения, соответствующего возбуждению колебательной моды растяжения C-O связи на поверхности серебра (110). В процессе колебаний молекулы C-O в окрестности атомарного кислорода происходило образование комплекса O-CO-O, подтвержденное топографическими измерениями, полученными с помощью сканирующего туннельного микроскопа, а так же спектрами неупругой электронной туннельной спектроскопии. Образовавшийся комплекс O-CO-O являлся промежуточным продуктом реакции окисления молекулы CO.

## 1.5 Кластерное упорядочение молекул на поверхности твердого тела

Помимо формирования химических комплексов с помощью техники управления единичными молекулами в работе [38] было показано, что возможно и упорядочение молекул в атомные кластеры, причем позиционирование частей кластера возможно с атомной точностью. Классическим примером является работа [38] по упорядочению молекул CO на поверхности меди(111) в форме “молекулярного каскада”. Так называемый “молекулярный каскад” демонстрирует эффект “домино”, когда движение одной из молекул CO вызывает последовательное движение других молекул каскада, похожее на падение вертикально выстроенных домино. На таких упорядоченных кластерах были

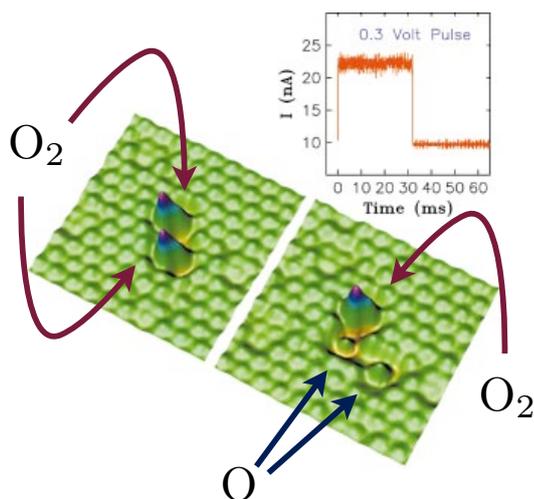


Рисунок 1.5: Графики из работы [5]. (А) СТМ изображение двух молекул кислорода  $O_2$ , адсорбированных на поверхности платины (111). (Б) Зависимость туннельного тока при подаче импульса напряжения 300 мВ. Резкий скачок тока соответствует моменту диссоциации молекулы ( $t = 30$  мс). (В) После импульса напряжения получено новое СТМ-изображение, где вместо одной из молекул кислорода  $O_2$  зарегистрированы два атома кислорода. Кроме того, показано, что вторая молекула кислорода осталась на поверхности в исходном состоянии, что демонстрирует локальность приложения импульса напряжения.

реализованы логические переключатели “И” и “ИЛИ”, состоящие из небольшого числа единичных молекул CO.

Работы с единичными кластерами и управлением химическими связями положили начало области физики, называемой физикой наноповерхности, где химия единичных объектов на поверхности является ключевой технологией для изготовления молекулярных устройств, таких как молекулярные переключатели, молекулярные диоды, см. обзоры [39, 40].

## 1.6 Диссоциация молекулярного кислорода на поверхности платины(111)

Среди множества пионерских работ в области управления единичными молекулами, работы группы Вильсона Хо (W. Ho) [39] представляют собой наиболее систематические исследования, дающие представления о механизмах происходящих реакций. Например, группой Хо был изучен процесс диссоциации молекулы кислорода  $O_2$  на поверхности платины(111) [5]. Эта работа стала прототипной для изучения процессов, происходящих с единичными молекулами [39, 41–43], в том числе при изучении химии на фемтосекундных временах на металлических поверхностях [44].

Рисунок 1.5(а) показывает изображение двух молекул  $O_2$ , адсорбированных на поверхности платины (111), полученное с помощью сканирующего туннельного

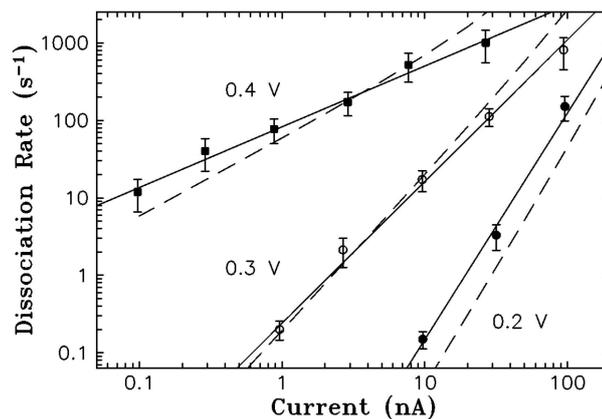


Рисунок 1.6: График из работы [5]. Частота диссоциации  $R$  как функция туннельного тока  $I$  для различных значений напряжений на туннельном контакте. Сплошные линии - аппроксимация данных степенной функцией  $R \propto I^N$ , где  $N = 0.86 \pm 0.2$ ,  $1.86 \pm 0.2$  и  $2.96 \pm 0.3$  при напряжениях 0.4, 0.3 и 0.2 В.

микроскопа. Для осуществления диссоциации одной из молекул игла туннельного микроскопа располагалась в точности над ее центром. Затем импульсы напряжения длительностью от 100 мс до 10 с подавались на туннельный контакт. Рисунок 1.5(б) показывает резкий скачок туннельного тока при приложении напряжения 0.3 В, соответствующий моменту диссоциации молекулы кислорода. После этого получалось новое изображение поверхности, рис. 1.5(в), где на поверхности вместо молекулы кислорода регистрируются два атома кислорода. Вторая молекула кислорода, расположенная на той же поверхности, осталась в прежнем виде, что демонстрирует локальность возбуждения молекулы. Необходимо отметить, что в этих экспериментах селективная диссоциация производилась той же самой иглой СТМ, однако при существенно более низких напряжениях (порядка 25 мэВ) и существенно более низких значениях туннельного тока (5 нА). Это было обусловлено тем, что напряжение в контакте должно быть меньше характерных энергетических масштабов элементарных возбуждений в системе, и возбуждение колебательных степеней свободы должно было быть подавлено.

Зависимость частоты диссоциации  $R(I, V)$  от величины туннельного тока и напряжения на контакте приведены на рисунке 1.6. Как видно из графика, при фиксированном напряжении она является степенной функцией тока,  $R = I^n$ . Степень процесса  $n$  меняется вместе с величиной напряжения, поданного на туннельный контакт. Это соответствует изменению числа электронов, участвующих в данном процессе. Таким образом, при увеличении напряжения процесс диссоциации переходит от много- к одноэлектронному.

Изменение числа электронов, участвующих в процессе диссоциации молекулы кислорода, может быть объяснено схематически с помощью рис. 1.7. Для осуществления диссоциации система должна преодолеть активационный барьер, составляющий 350 – 380 мэВ, при энергии колебательного движения молекулы вдоль ее оси  $\Omega = 87$  мэВ. Для

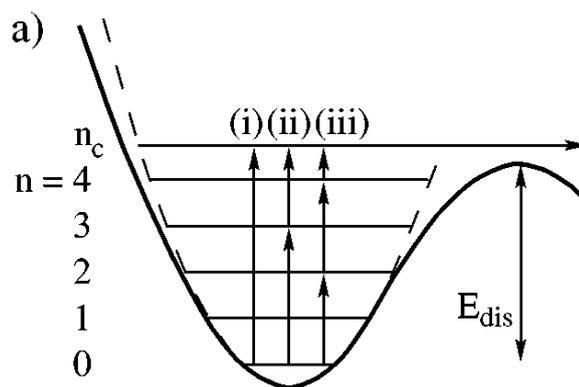


Рисунок 1.7: График из работы [5]. Схематическое изображение потенциала, соответствующего внутримолекулярной связи между двумя атомами кислорода (сплошная линия). Активационный барьер соответствует разрыву химической связи между атомами кислорода и процессу диссоциации молекулы. Штрихованная линия соответствует гармоническому приближению данного потенциала, с некоторым числом уровней в данной потенциальной яме. Стрелками показаны различные типы когерентных процессов, которые соответствуют процессам надбарьерного возбуждения молекулы при различных напряжениях (i) 0.4, (ii) 0.3, and (iii) 0.2 В.

преодоления такого барьера необходимо возбудить пять квантов колебательного движения, связанного с растяжением химической связи молекулы кислорода. Однако эксперимент [5] показывает, что фактическое число квантов значительно меньше. Это связано с тем, что помимо некогерентного процесса последовательного возбуждения квантов колебаний для преодоления потенциального барьера существует когерентный процесс с преодолением нескольких “уровней” при возбуждении системы, схематически изображенный на рисунке 1.7. Он становится доминирующим тогда, когда отношение между скоростью релаксации колебательного движения молекулы и частотой туннелирования электронов становится много меньше единицы. То есть тогда, когда релаксация колебательного движения происходит быстрее, чем следующий электрон произведет неупругое туннелирование на адсорбате. Для случая молекулы кислорода характерная скорость релаксации колебательного движения за счет рождения электрон-дырочных пар, составляет порядок  $\gamma_{eh} \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , в то время как скорость туннелирования при токе 100 нА составляет  $\Gamma_t = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ . При таком соотношении между характерными скоростями релаксации и возбуждения колебательной моды процесс некогерентного последовательного возбуждения подавлен, и доминирующим является процесс когерентного надбарьерного возбуждения колебательных мод. Стоит отметить, что при напряжении на туннельном контакте больше высоты активационного барьера  $V > 400 \text{ мэВ}$  доминирующим является одноэлектронный процесс надбарьерного возбуждения. В то время как при меньших значениях напряжения такой когерентный процесс может идти с возбуждением нескольких квантов колебаний.

## 1.7 Вращение молекулярного кислорода на поверхности платины(111)

Последний эксперимент, который хотелось бы обсудить в этой главе, исследует вращение молекулы кислорода на поверхности платины [3]. Эксперимент, проведенный группой Вильсона Хо, показал возможность управления поворотом молекулы кислорода между тремя эквивалентными положениями равновесия по поверхности платины (111). Частота вращения примерно соответствует степенному закону  $R(V) \propto I^n$  в диапазоне напряжений  $V = 100 - 300$  мВ.

Для сбора статистических данных о частоте диссоциации молекулы эксперимент был повторен с большим числом отдельных молекул. Полученные зависимости времени поворота молекулы при фиксированном напряжении на контакте или фиксированном туннельном токе изображены на рисунке 1.8(а). Статистические данные для времени поворота молекулы кислорода, полученные из разных измерений, были аппроксимированы экспоненциальной функцией с некоторым характерным временем диссоциации  $\tau_d$ , обратная величина которого используется как характеристика скорости процесса диссоциации. Зависимость скорости реакции  $R(I, V)$  от величины туннельного тока и напряжения на контакте приведена на рисунке 1.8(б). Как уже упоминалось выше, по ней можно определить, является ли процесс одно- или многоэлектронным, так как степень зависимости скорости процесса показывает число электронов, участвующих в этом процессе. Зависимость степени процесса от напряжения на контакте изображена на 1.8(в). Видно, что число электронов, необходимых для активации вращения кислорода, уменьшается с увеличением напряжения на контакте и становится равным единице при напряжениях выше некоторого критического значения.

Таким образом, как и в случае с диссоциацией молекулы кислорода, в случае ее вращения наблюдался переход от много- к одноэлектронному процессу при увеличении напряжения выше некоторого порога. По полученному значению этого критического напряжения в данном эксперименте энергия активации вращения молекулы кислорода была определена равной 160 мэВ. Так как активационный барьер вращения ниже, чем активационный барьер диссоциации, то ожидается, что вращение молекулы происходит до ее диссоциации.

Колебательная мода, ответственная за вращение молекулы кислорода, мода ограниченного вращения (frustrated rotation), имеет энергию 37 мэВ. До сих пор до конца не ясно, происходит ли возбуждение этой колебательной моды за счет передачи энергии от неупруго туннелирующих электронов или за счет связи с модой растяжения химической связи О-О, которая тоже возбуждается за счет туннелирующих электронов. Как мы покажем в главе 2, при непрямом возбуждении колебательных мод переход от одно- к много- электронному процессу происходит при увеличении напряжения на туннельном контакте или при увеличении тока, что противоположно тому, что наблюдалось в эксперименте по вращению молекулы кислорода. Таким образом, этот

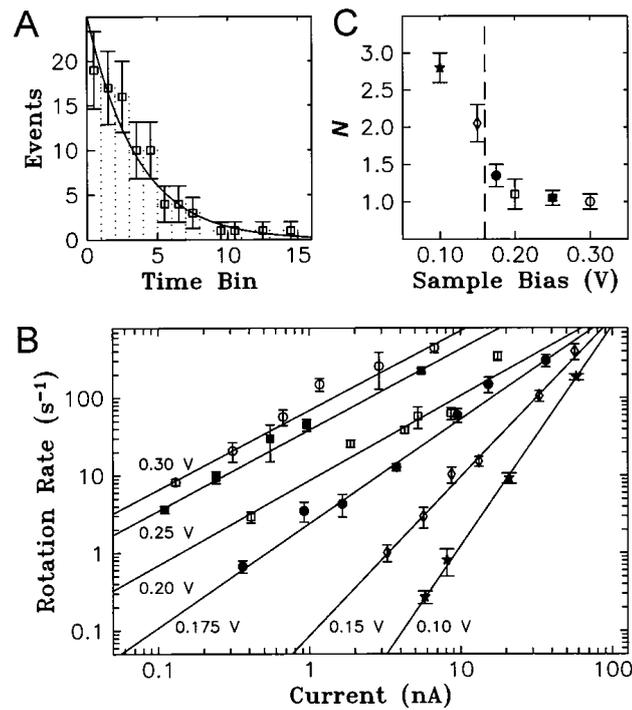


Рисунок 1.8: Графики из работы [3]. (А) Пример распределения времени, которое молекула проводит в измеряемом состоянии. Распределение аппроксимируется экспоненциальной функцией. Параметры эксперимента: напряжение 200 мВ, ток 1.9 нА, каждому временному интервалу на графике соответствует 12 мс. Анализ произведен по 88 временным интервалам, ошибки измерения получены из аппроксимации пуассоновским распределением. (Б) Частота вращения  $R$  как функция туннельного тока  $I$  для различных значений напряжения на контакте. Сплошные линии - аппроксимация данных степенной функцией  $R = I^N$ . (С) Зависимость степени процесса  $N$  от напряжения. Штрихованная вертикальная линия соответствует напряжению, выше которого процесс становится одноэлектронным.

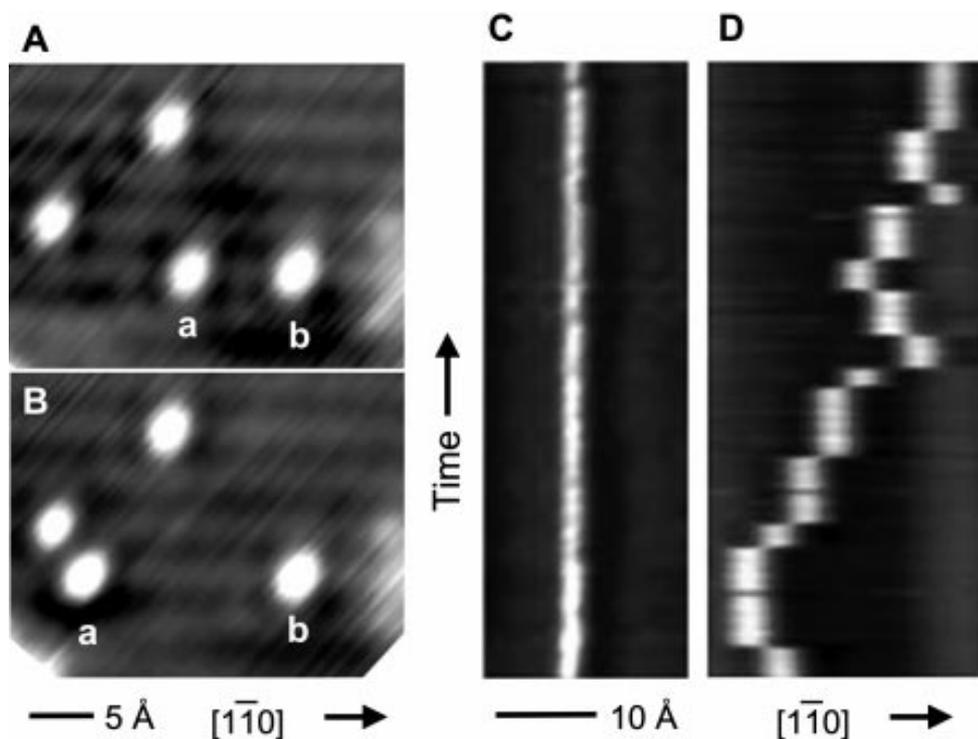


Рисунок 1.9: Результаты из работы [4]. СТМ-изображение поверхности палладия с адсорбированными на нем молекулами монооксида углерода (А) до и (В) после приложения импульса напряжения к одной из адсорбированных молекул. Измерение положения молекулы с течением времени для двух случаев: (С) импульс напряжения меньше порогового значения, молекула не меняет своего положения с течением времени; (D) импульс напряжения выше порогового значения, молекула меняет положение случайным образом в направлении  $(1\bar{1}0)$  на поверхности палладия.

аргумент скорее всего говорит о том, что возбуждение моды ограниченного вращения происходит напрямую, за счет связи с электронными степенями свободы молекулы. Механизм возбуждения был подробно обсужден в теоретической работе [45].

## 1.8 Перемещение молекулы монооксида углерода на поверхности палладия(110)

В предыдущих двух параграфах рассмотрено, как происходит диссоциация и вращение молекулы кислорода на поверхности платины. Как было показано, оба процесса имеют характерную степенную зависимость их скорости от величины туннельного тока, которая уменьшается с увеличением напряжения. Кроме того, оба процесса осуществляются за счет локального прямого возбуждения колебательной моды электронами, туннелирующими через орбиталь молекулы.

В следующих двух параграфах мы обсудим два важных эксперимента, показывающих, что процесс возбуждения может происходить за счет ангармонической связи с другими колебательными модами.

Начнем с обсуждения эксперимента по перемещению молекулы монооксида углерода CO на поверхности палладия (110). СТМ-изображение поверхности палладия с адсорбированными на нем молекулами монооксида углерода приведено на рисунке 1.9(А). После снятия СТМ изображения на туннельный контакт подавался импульс напряжения смещения, и происходящий скачок проводимости сигнализировал о том, что размещение молекулы на поверхности изменилось. Новое СТМ-изображение 1.9(В) показало, что одна из молекул поменяла свое положение с одного потенциального минимума на соседний в направлении (110) на поверхности палладия. На рисунках 1.9(С)-(D) изображены измерения вероятности перемещения молекулы CO с течением времени. Из них видно, что если на контакт подано недостаточное напряжение, то с течением времени положение молекулы остается неизменным 1.9(С). Кроме того, инициация процесса перескока в соседний потенциальный минимум за счет температуры сильно подавлена при  $T = 4.8$  К. При увеличении напряжения прыжки молекулы происходят с некоторой вероятностью вдоль направления (110) 1.9(D).

Обратимся теперь к зависимости вероятности прыжков от напряжения на контакте, приведенной на рисунке 1.10(А)-(Б). Частота процесса как функция напряжения на контакте имеет пороговый характер. Порог напряжения составляет около 230 мВ, которому можно поставить в соответствие растяжение С-О связи с энергией 230 мэВ. Однако мода растяжения С-О связи казалось бы, не имеет никакого отношения к перемещению вдоль поверхности в направлении (110), будучи перпендикулярной этому направлению. За перемещение ответственна мода, имеющая энергию 23 мэВ. Такая разница в значениях между энергией колебательной моды в направлении (110) и энергией, необходимой для активации процесса перемещения, указывает на то, что процесс активации идет не напрямую через возбуждение этой моды. Авторы работы [4] предположили, что он происходит через моду растяжения С-О связи за счет ангармонической связи с модой, ответственной за перемещение молекулы.

Чтобы убедиться, что порог реакции связан с модой растяжения С-О связи, эксперимент был повторен с изотопологом молекулы С-О (с другим изотопом атома углерода). Наблюдавшийся изотоп-эффект в точности соответствует изменению частоты за счет увеличения массы атома  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$ .

Как и в случае диссоциации и вращения молекулы кислорода, энергии колебательной моды С-О растяжения 230 мэВ достаточно для преодоления активационного барьера, высота которого оценивается в 180 мэВ. Оказалось, что частота прыжков молекулы CO как функция тока линейна( см. на рис. 1.10(Г)).

## 1.9 Вращение молекулы ацетилен на поверхности меди(001)

Обратимся к еще одному эксперименту, наглядно демонстрирующему механизм непрямого возбуждения колебательных степеней свободы. Он является основным для

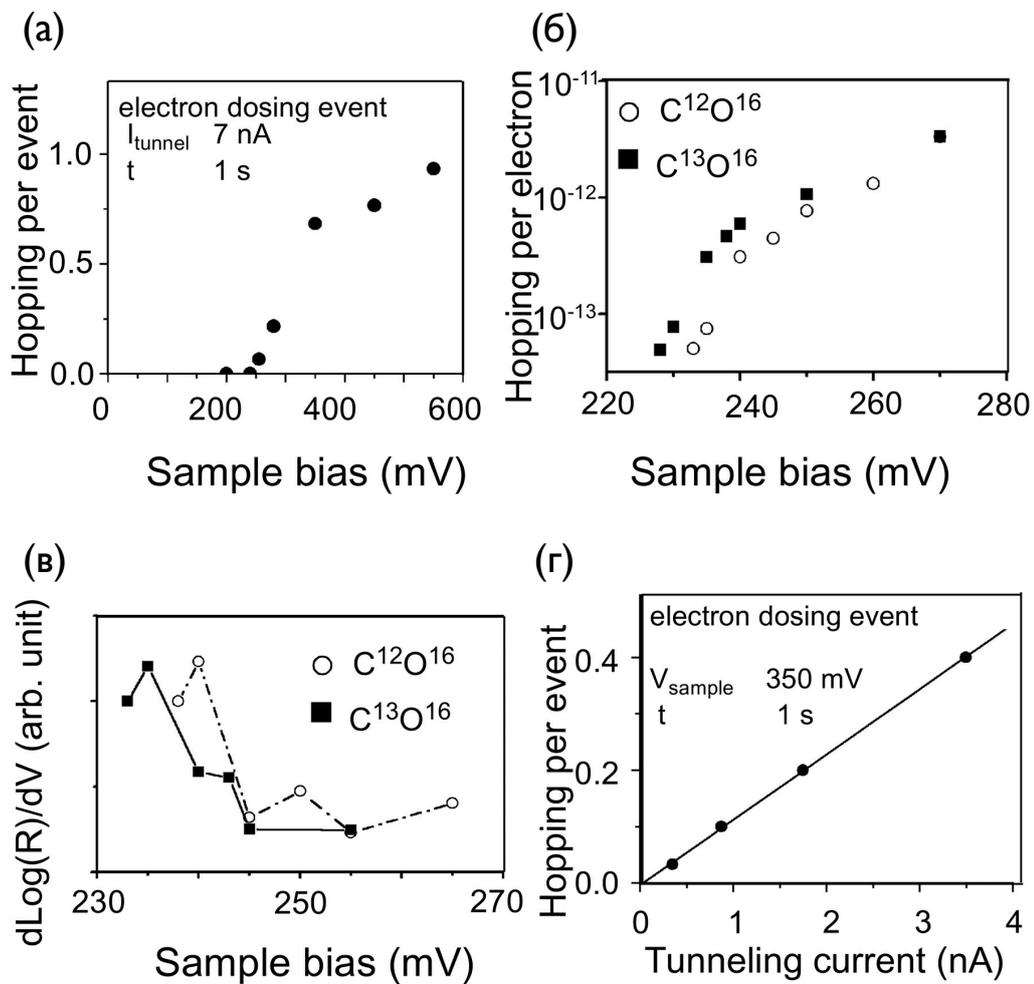


Рисунок 1.10: Результаты из работы [4] (а) Вероятность прыжков молекулы СО на Pd(110). (б) Частота прыжков молекулы в расчете на один туннелирующий электрон  $R$  для изотопов  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . (в) Зависимость логарифмической производной  $d \log R / dV$  при туннельном токе 7 нА как функция напряжения смещения. (г) Частота прыжков как функция туннельного тока при  $V = 350$  мЭВ.

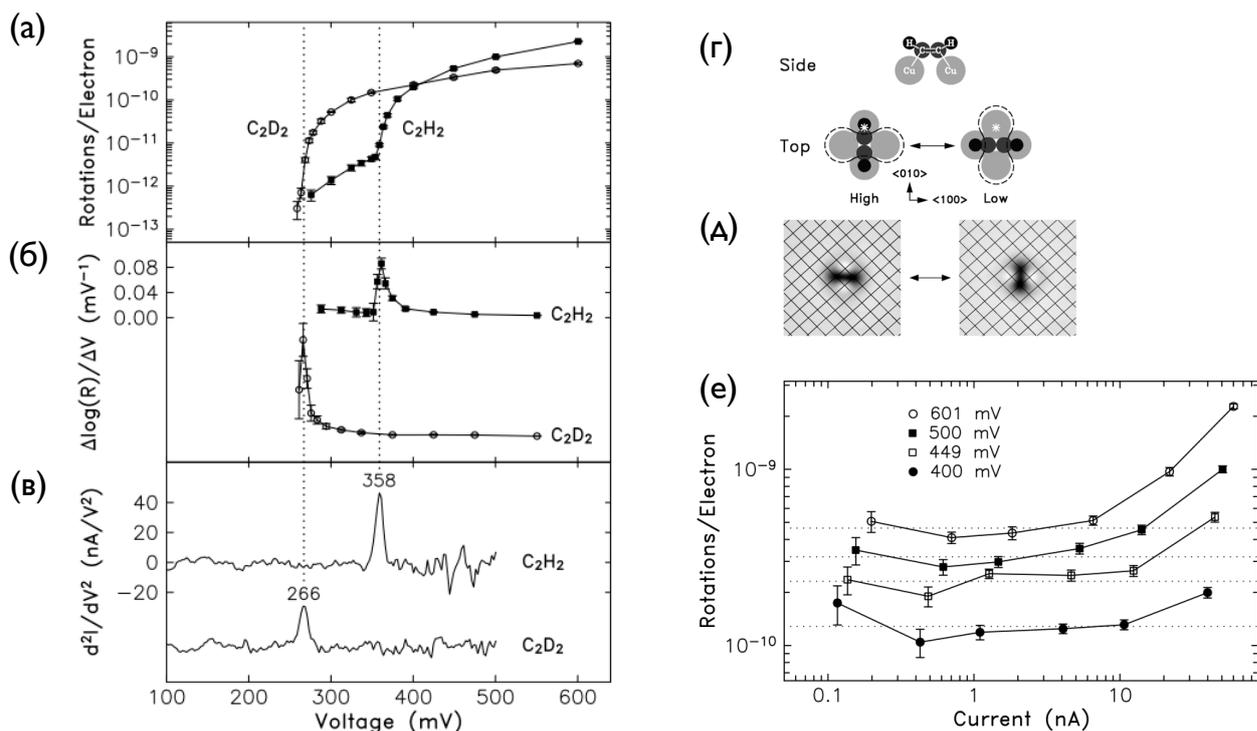


Рисунок 1.11: Результаты из работы [8]. (а) Частота поворотов (в расчете на один туннелирующий электрон) как функция напряжения для молекул  $C_2H(D)_2$  на поверхности  $Cu(100)$ . Туннельный ток фиксирован и равен 40 нА. (б) Производная зависимостей на панели (а) по току. (в) Спектр неупругой электронной туннельной спектроскопии (STM-IETS)  $d^2I/dV^2$  для молекул  $C_2H(D)_2$ , снятый при модуляции напряжения в 5 мВ. (г) Схематические изображения равновесного положения молекулы ацетилена на  $Cu(001)$ . (д) СТМ-изображение молекулы ацетилена в двух эквивалентных положениях на поверхности меди. (е) Зависимость частоты поворота от величины туннельного тока, нормированная на число туннелирующих электронов, для напряжений 400 мВ, 449 мВ, 500 мВ, 600 мВ.

данной работы и демонстрирует большое количество особенностей, не имевших ранее объяснения.

Эксперимент по управлению вращением молекулы ацетилена  $C_2H_2$  и его изотополога  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$  был произведен группой Вильсона Хо в 1998 году [8]. В этой пионерской работе было выполнено не только систематическое и всестороннее изучение процесса управления единичным адсорбатом, но и произведена неупругая электронная спектроскопия колебательных мод адсорбата с помощью СТМ (STM-IETS).

Зависимость частоты вращения молекулы ацетилена  $C_2H(D)_2$ , опубликованная в работе [8], имеет характерную пороговую зависимость от напряжения смещения. Инициация вращения  $C_2H(D)_2$  происходит при напряжениях выше 358 (266) мВ, что соответствует энергии возбуждения моды растяжения C-H(D) связи адсорбированной молекулы ацетилена. Очевидно, что эта мода связи не является модой вращения, но может быть связана с ней за счет ангармонической связи.

Обсуждаемый механизм управления единичными молекулами, вызванный возбуждением колебательных мод, которые не отвечают детектируемому процессу напрямую, не является уникальным для эксперимента по инициации вращения молекулы

$C_2H(D)_2$  на  $Cu(001)$ . Как было обсуждено в предыдущем параграфе, в процессе перемещения молекулы  $CO$  на  $Pd(110)$  [4] было обнаружено аналогичное поведение.

Однако вращение  $C_2H(D)_2/Cu(001)$  [8] демонстрирует несколько особенностей, которые не были объяснены ранее.

Первой особенностью является несоответствие напряжения, необходимого для активации вращения молекулы ацетилена, энергии ее вращательной моды. Это указывает на необходимость рассмотрения механизмов возбуждения вращательной моды адсорбата за счет ангармонической связи между несколькими вращательными модами.

Во-вторых, ответственная за вращение мода до недавнего времени не была определена ни экспериментальными, ни теоретическими методами. У молекулы ацетилена, адсорбированной на поверхности меди, возможны две вращательные моды, которые сильно отличаются по частоте колебаний, - 100 мЭВ и 25 мЭВ. Одна из вращательных мод отвечает вращению тяжелых и легких атомов в противоположном направлении, другая - вращению молекулы как целого.

В-третьих, рассмотрев зависимость частоты вращения от туннельного тока, можно заметить, что она не является простой степенной функцией, как во всех рассмотренных ранее случаях управления единичными адсорбатами в СТМ. Несмотря на то, что наблюдается переход от одно- к многоэлектронному процессу, этот процесс отличается от процесса, рассмотренного в параграфе 1.7 о вращении молекулы кислорода на платине. В данном случае наблюдается обратная зависимость от величины туннельного тока и напряжения: при увеличении туннельного тока, а также при увеличении напряжения процесс становится двухэлектронным.

В-четвертых, при рассмотрении частоты вращения молекулы ацетилена на поверхности  $Cu(001)$  видно, что существует низкий по энергии порог активации вращения, который не наблюдается в случае изотополога ацетилена  $C_2D_2$ . Более того, анализ колебательных мод ацетилена показал, что не существует колебательной моды ацетилена на поверхности меди, которая бы соответствовала такому порогу.

Перечисленные особенности будут проанализированы и объяснены в данной диссертационной работе в последующих оригинальных главах 3 и 4.

## 1.10 Изомеризация молекулы хлорнитробензола на поверхности меди(111)

В предыдущем параграфе мы упоминали, что одной из особенностей вращения молекулы ацетилена на поверхности  $Cu(001)$  является наличие низкоэнергетического порога, не соответствующего энергии ни одной из колебательных мод адсорбированного ацетилена на меди. Аналогичное поведение недавно наблюдалось и в эксперименте по индуцированной туннельным током структурной изомеризации единичной молекулы хлорнитробензола ( $C_6H_4ClNO_2$ ) на поверхности  $Cu(111)$  [14, 15].

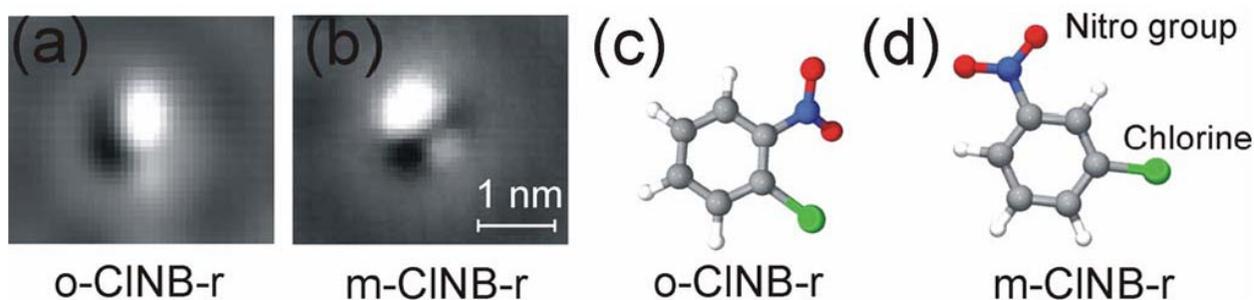


Рисунок 1.12: График из работы [14]. СТМ-изображение двух изомеров молекулы хлорнитробензола (а) орто-хлорнитробензола и (b) мета-хлорнитробензола; и их схематическое изображение на панелях (c) и (d) соответственно.

В этой работе авторы показали, что наиболее вероятным механизмом является локальное возбуждение колебательных мод неупругим туннельным током. Проведенные измерения зависимости скоростей изомеризации хлорнитробензола из мета- в орто-конфигурацию от напряжения смещения показали, что она имеет пороговый характер зависимости. Пороги реакции были найдены при напряжениях  $(135 \pm 2)$  мВ,  $(196 \pm 5)$  мВ, и  $(218 \pm 3)$  мВ. Путем расчета энергии колебательных мод хлорнитробензола на поверхности Cu(111) методом функционала плотности (DFT) [14] было найдено соответствие между энергиями колебательных мод и значениями двух нижних порогов. Однако энергии верхнего порога 218 мВ, после которого скорость реакции увеличивалась десятикратно, не соответствовала ни одна колебательная мода. Авторы работы предположили, что это связано с одновременным возбуждением двух колебательных мод, моды растяжения C-C связи с энергией  $\Omega_1 = 196$  мэВ или с энергией 199 мэВ и модой покачивания связи C-Cl вне плоскости молекулы с энергией 24 мэВ. Пороговый характер скорости реакции от напряжения, связанный с возбуждением двух фононов, наблюдался и при измерении смены хиральности хлорнитробензола на поверхности Au(111) [46].

До недавнего времени в литературе не было предложено теоретического описания комбинационных процессов генерации нескольких колебательных мод адсорбата. Их описанию посвящена глава 4 данной диссертационной работы.

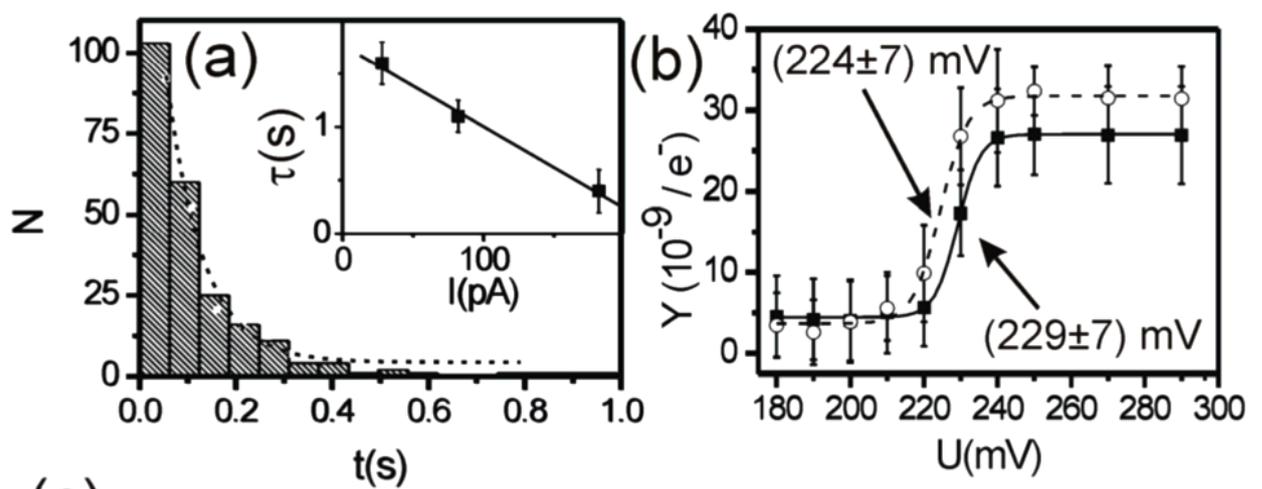


Рисунок 1.13: Графики из работы [14]. (а) Вероятность нахождения хлорнитробенола в конфигурации с высокой проводимостью. Аппроксимация данных производится экспоненциальной функцией. На вставке к графику приведена зависимость частоты изомеризации от величины туннельного тока в логарифмическом масштабе. (б) Зависимость частоты изомеризации (в расчете на один туннельный электрон) от величины напряжения смещения для двух изомеров молекулы хлорнитробензола.

## Глава 2

# Обзор теоретических методов описания элементарных процессов возбуждения колебательных степеней свободы адсорбата

Теоретическое описание процессов и реакций, происходящих с единичными адсорбатами под действием туннельного тока, достигло высокого уровня, достаточного для понимания большей части экспериментов. Недавние обзоры в больших подробностях описывают элементарные физические процессы прямого возбуждения колебательных мод адсорбата [13, 43, 47].

В данной главе для описания локального возбуждения колебательных степеней свободы будет использована диаграммная техника Келдыша [48, 49], как это было сделано в работе Тиходеева и Уэбы при теоретическом объяснении результатов спектроскопии единичных молекул [47]. Диаграммная техника для описания нестационарных неравновесных процессов является широко применимым методом для описания туннельных контактов. Впервые диаграммная техника была применена для описания макроскопических туннельных контактов Кароли (С. Caroli) и коллегами [50–53] для описания различных особенностей электронного транспорта через туннельный контакт. В работах П.И. Арсеева и Н.С. Масловой впервые было сделано полное самосогласованное описание микроскопического туннельного контакта, где требовалось учитывать роль взаимодействия иглы туннельного микроскопа с образцом и релаксационных процессов на стационарные распределения электронов локализованного состояния [54, 55]. Впоследствии метод диаграммной техники Келдыша был успешно применен для описания процессов туннелирования через единичные молекулы [10, 56–58] и молекулярные цепочки [59–61]. С помощью диаграммной техники туннельный ток через единичный адсорбат рассчитывается через его перенормированную электронную плотность состояний в предположении, что перенормированное распределение является стационарным, но неравновесным. Как было теоретически показано, неупругое туннелирование электронов

через молекулы приводит к возбуждению колебательных степеней свободы молекулы и локальному перегреву этих мод [7, 33, 62–68]. Этот эффект является фундаментальным для описания процессов управления единичными молекулами. Физический механизм перегрева основывается на том, что хотя электрон-фононное взаимодействие является слабым и изменение чисел заполнения происходит медленно, оно может на больших временах привести к сильной перенормировке стационарных функций распределения локальных фононов.

В следующих главах будут сформулированы основные результаты, полученные в рамках диаграммной техники для описания элементарных процессов, происходящих с единичными молекулами в туннельном контакте.

## 2.1 Минимальный эффективный гамильтониан

Рассмотрим минимальный гамильтониан, необходимый для описания процессов неупругого рассеяния туннелирующих электронов на молекуле, адсорбированной в туннельном контакте [69]

$$H = H_e(\{\delta q_\nu\}) + H_{ph}, \quad (2.1)$$

в котором электронная часть  $H_e$  зависит от нормальных координат молекулы  $\{\delta q_\nu\}$ . Используя приближения Ньонса [69], электронную часть гамильтониана можно записать в виде

$$H_e = \varepsilon_a(\{\delta q_\nu\})c_a^\dagger c_a + \sum_{j=t,s} \varepsilon_j c_j^\dagger c_j + \sum_{j=t,s} \mathcal{V}_j (c_j^\dagger c_a + h.c.), \quad (2.2)$$

где индексы  $s(t)$  и  $a$  обозначают поверхность (иглу СТМ) и адсорбат соответственно, а  $\varepsilon_{s(t)}$  и  $\varepsilon_a(\{\delta q_\nu\})$  - соответствующие им энергетические спектры. Из-за наличия отличных от нуля матричных элементов  $\mathcal{V}_t$  (СТМ-адсорбат) и  $\mathcal{V}_s$  (поверхность-адсорбат) при приложении напряжения  $V$  на туннельный контакт между СТМ и поверхностью устанавливается стационарный ток. Функции распределения электронов в контактах подразумеваются фермиевскими с заданной температурой  $T$ , но с различными химическими потенциалами  $\mu_t$  и  $\mu_s$ , отличающимися на величину напряжения на контакте  $\mu_s - \mu_t = eV$ .

Фононная часть гамильтониана в простейшем случае описывается моделью гармонического осциллятора

$$H_{ph} = \sum_{\nu} \hbar \Omega_{\nu} \hat{b}_{\nu}^{\dagger} \hat{b}_{\nu}, \quad (2.3)$$

где операторы рождения и уничтожения соответствуют собственным колебательным модам адсорбированной молекулы с энергиями  $\Omega_{\nu}$ .

Минимальная схема, описывающая туннелирование электронов между двумя берегами контактов через адсорбированную молекулу, изображена на рисунке 2.1.

Электрон-фононное взаимодействие в простейшей модели Ньонса возникает за счет зависимости электронного уровня адсорбата от положения молекулы в туннельном

контакте

$$\varepsilon_a(\{\delta q_\nu = 0\}) = \varepsilon_a(\{\delta q_\nu\}) + \sum_\nu \frac{\partial \varepsilon_a(\{\delta q_\nu\})}{\partial q_\nu} \Big|_{\delta q_\nu=0} \delta q_\nu \quad (2.4)$$

где разложение в ряд Тейлора производится в окрестности положения равновесия молекулярной конфигурации. В самом простом случае один из вкладов в  $\varepsilon_a(\{\delta q_\nu = 0\})$  является доминирующим, и без потери общности можно ограничиться рассмотрением электрон-фононного взаимодействия только с одной колебательной модой адсорбированной молекулы. Более общий случай рассмотрен в работе [68]. Тогда, обозначив через  $\chi$  такой коэффициент электрон-фононного взаимодействия, полный минимальный гамильтониан можно записать как

$$H = \varepsilon_a(0)c_a^\dagger c_a + \sum_{j=t,s} \varepsilon_j c_j^\dagger c_j + \sum_{j=t,s} \mathcal{V}_j (c_j^\dagger c_a + h.c.) + \chi (\hat{b}^\dagger + \hat{b}) c_a^\dagger c_a + \hbar \Omega \hat{b}^\dagger \hat{b}. \quad (2.5)$$

Считая величину электрон-фононного взаимодействия малой, можно построить ряд теории возмущений по параметру  $\chi$  и выяснить, что первая ненулевая поправка появляется во втором порядке. Далее мы рассмотрим перенормировку электронного спектра за счет взаимодействия с контактами, а также скорость генерации и релаксации фононов за счет электрон-фононного взаимодействия.

## 2.2 Функция Грина адсорбата

Рассмотрим для начала перенормировку функции Грина электронов адсорбата за счет взаимодействия с туннельными контактами. Собственно-энергетическая часть электронной функции Грина может быть представлена в виде суммы

$$\Sigma_a = \Sigma_{a,s} + \Sigma_{a,t}, \quad (2.6)$$

где  $\Sigma_{a,s}$  и  $\Sigma_{a,t}$  возникают от взаимодействия с поверхностью и с иглой СТМ соответственно. Пренебрегая перенормировкой энергии адсорбата за счет взаимодействия с туннельными контактами, получим следующее выражение для  $\Sigma_{a,s}^R(\varepsilon)$ :

$$\Sigma_{a,s}^R(\varepsilon) = \mathcal{V}_s^2 \sum_s G_s^R(\varepsilon). \quad (2.7)$$

В приближении широкой зоны мнимая часть собственной энергии может быть записана в виде

$$\text{Im} \Sigma_{a,s}^R(\varepsilon) = -\pi \mathcal{V}_s^2 \rho_s(\varepsilon) \equiv -\Gamma_s, \quad (2.8)$$

где  $\Gamma_s$  является параметром задачи, характеризующим связь молекулы с поверхностью. Аналогично можно ввести параметр  $\Gamma_t$ . При рассмотрении экспериментов, где молекула адсорбирована на поверхности металла, её связь с поверхностью предполагается сильно

превосходящей по величине связь с иглой СТМ

$$\Gamma_s \gg \Gamma_t. \quad (2.9)$$

Теперь рассмотрим перенормировку функции Грина за счет электрон-фононного взаимодействия. Соответствующая собственная энергия записывается в виде

$$\Sigma_{a,ph}(\varepsilon) = \int \frac{d\omega}{2\pi} G_a(\varepsilon + \omega) D(\omega). \quad (2.10)$$

В использованном приближении зависимости электронных плотностей состояний поверхности, иглы СТМ и адсорбированной молекулы являются плавными функциями частоты, а следовательно собственно-энергетические части медленно зависят от энергии. В таком пределе возможно использовать  $\tau$ -представление для функций Грина [54]. Мы получим следующие выражения для действительной и мнимой частей функций Грина в  $\tau$ -представлении:

$$\begin{aligned} \Delta_{a,ph}(\varepsilon) \equiv \text{Re}\Sigma_{a,ph}^R(\varepsilon) = \\ \frac{\chi^2}{2} \int d\omega \{ (P_{ph}(\omega) + P_{ph}(-\omega)) (1 - 2n_a(\varepsilon - \omega)) \rho_a(\varepsilon - \omega) + \\ \rho_{ph}(\omega) (1 + 2n_{ph}(\omega)) (P_a(\varepsilon + \omega) + P_a(\varepsilon - \omega)) \} \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{a,ph}(\varepsilon) \equiv -\text{Im}\Sigma_{a,ph}^R(\varepsilon) = \\ \pi\chi^2 \int d\omega \rho_{ph}(\omega) \{ n_{ph}(\omega) (\rho_a(\varepsilon + \omega) + \rho_a(\varepsilon - \omega)) + \\ (1 + n_a(\varepsilon - \omega)) \rho_a(\varepsilon - \omega) + n_a(\varepsilon + \omega) \rho_a(\varepsilon + \omega) \} \end{aligned} \quad (2.12)$$

где  $P_a = \text{Re}G_a^R$ ,  $\rho_a = -\frac{1}{\pi}\text{Im}G_a^R$ ,  $P_{ph} = \text{Re}D^R$ ,  $\rho_{ph} = -\frac{1}{\pi}\text{Im}D^R$ .

Числа заполнения адсорбата определяются из балансного уравнения

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} = \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} (\Sigma_a^{+-}(\varepsilon)\Gamma_a^{-+}(\varepsilon) - \Sigma_a^{-+}(\varepsilon)\Gamma_a^{+-}(\varepsilon)). \quad (2.13)$$

Легко убедиться, что ненулевой вклад возникает только при учёте взаимодействия с туннельными контактами. Подставляя в кинетическое уравнение собственно-энергетические функции  $\Sigma_a = \Sigma_{a,s} + \Sigma_{a,t}$  и используя  $\tau$ -приближение для функции Грина  $G_a^{+-}(\varepsilon)$ , мы получим

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} = 2 \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} ((\Gamma_s n_s^F(\varepsilon) + \Gamma_t n_t^F(\varepsilon)) - (\Gamma_s + \Gamma_t) n_a(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon). \quad (2.14)$$

Стационарное решение этого уравнения  $\frac{\partial N_a}{\partial t} = 0$  записывается в виде

$$n_a(\varepsilon) = \frac{\Gamma_s n_s^F(\varepsilon) + \Gamma_t n_t^F(\varepsilon)}{\Gamma_s + \Gamma_t} \quad (2.15)$$

## 2.3 Фононная функция Грина

Теперь посмотрим, что происходит с фононной функцией Грина при учете электрон-фононного взаимодействия. Собственно-энергетическую функцию фононов можно записать в следующем виде

$$\Pi_{ph}(\omega) = \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_a(\varepsilon + \omega) G_a(\varepsilon) \quad (2.16)$$

В  $\tau$ - представлении ее действительная и мнимая части принимают вид

$$\Delta_{eh}(\omega) = \text{Re}\Pi_{ph}^R(\omega) = \frac{\chi^2}{2} \int d\varepsilon P_a(\varepsilon) [(1 - 2n_a(\varepsilon - \omega)) \rho_a(\varepsilon - \omega) + (1 - 2n_a(\varepsilon + \omega)) \rho_a(\varepsilon + \omega)] \quad (2.17)$$

$$\gamma_{eh}(\omega) = -\text{Im}\Pi_{ph}^R(\omega) = \pi\chi^2 \int d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon + \omega) [n_a(\varepsilon) - n_a(\varepsilon + \omega)] \quad (2.18)$$

Числа заполнения колебательной степени свободы могут быть получены из рассмотрения стационарного решения кинетического уравнения [7]

$$\frac{\partial N_\nu}{\partial t} = \int [\Pi_\nu^{+-}(\omega) D_\nu^{-+}(\omega) - \Pi_\nu^{-+}(\omega) D_\nu^{+-}(\omega)] \frac{d\omega}{2\pi}, \quad (2.19)$$

где  $N_\nu$  - полное число фононов соответствующей колебательной моды,  $D_\nu^{\pm\mp}$  - фононные функции Келдыша-Грина, а  $\Pi_\nu^{\pm\mp}$  - фононные поляризационные операторы.

Подставляя выражения для функций Грина и поляризационных операторов, можно решение кинетического уравнения представить в виде [47]

$$n_{ph}(\omega) = n_T(\omega) + \frac{\Gamma_{in}(\omega)}{\gamma_{eh}(\omega)} \quad (2.20)$$

где

$$\Gamma_{in}(\omega) = 2\pi\chi^2 \frac{\Gamma_s \Gamma_t}{(\Gamma_s + \Gamma_t)^2} \int d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon + \omega) [n_s^F(\varepsilon + \omega) - n_t^F(\varepsilon + \omega)] [n_s^F(\varepsilon) - n_t^F(\varepsilon)]. \quad (2.21)$$

Выражение под интегралом в последней формуле пропорционально плотности тока, сдвинутой от нуля энергии на величину  $\omega - [n_s^F(\varepsilon + \omega) - n_t^F(\varepsilon + \omega)]$ . Этот множитель приводит к пороговой зависимости скорости генерации фононов от напряжения смещения, поданного на туннельный контакт.

## 2.4 Скорость генерации фононов

Расчет скорости генерации фононов является ключевым для теоретического описания процесса возбуждения колебательных степеней свободы. В дальнейшем она используется для определения процессов передачи энергии между различными степенями свободы.

В простейшем случае одной колебательной моды и процесса прямого возбуждения за счет неупругого туннелирования электронов выражение 2.21 является точным во втором порядке теории возмущений по параметру  $\chi$ . В дальнейшем для описания более сложных процессов передачи энергии между несколькими степенями свободы мы будем использовать приближенное выражение, вывод которого следует ниже.

Начнем с рассмотрения кинетического уравнения

$$\frac{\partial N_\nu}{\partial t} = \int [\Pi_\nu^{+-}(\omega) D_\nu^{-+}(\omega) - \Pi_\nu^{-+}(\omega) D_\nu^{+-}(\omega)] \frac{d\omega}{2\pi}, \quad (2.22)$$

Подставляя в него выражение для фононных функций Грина  $D_{\nu,0}^{\pm\mp}(\omega)$ , получим

$$\frac{\partial N_\nu}{\partial t} = (-i) \int d\omega \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \left[ \Pi_\nu^{+-}(\omega) - (\Pi_\nu^{-+}(\omega) - \Pi_\nu^{+-}(\omega)) n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \right]. \quad (2.23)$$

Группируя слагаемые, его можно привести к следующему виду

$$\frac{\partial N_\nu}{\partial t} = \int d\omega \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \left[ \Gamma^{(\nu)}(\omega, V) - n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \tau^{(\nu)}(\omega) \right], \quad (2.24)$$

где  $\tau^{(\nu)}(\omega)$  - время жизни фонона. Так как функция Грина фононов имеет форму, близкую к Лоренцевой, то можно определить  $\tau^{(\nu)} = 2\gamma^{(\nu)}(\omega)$  (временем жизни будем считать ширину плотности состояний  $\rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega)$  на полувысоте). При таких низких температурах, что  $k_B T \ll \Omega_\nu$ , функции распределения принимают вид

$$n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \approx \Gamma_{\text{in}}(\omega, \Omega_\nu, V) \left( \gamma_{\text{tot}}^{(\nu)}(\omega) \right)^{-1}, \quad (2.25)$$

где  $\Gamma_{\text{in}}(\omega, \Omega_\nu, V)$  и  $\gamma_{\text{tot}}^{(\nu)}$  - скорости возбуждения и релаксации соответствующей колебательной моды. Тогда их можно выразить через поляризационные операторы (собственно-энергетические части фононных функций Грина)

$$\Gamma_{\text{iet}}(\omega, \Omega_\nu, V) \approx -i\Pi_\nu^{+-}(\omega) \quad (2.26)$$

$$\gamma^{(\nu)}(\omega) = -\frac{i}{2} (\Pi_\nu^{-+}(\omega) - \Pi_\nu^{+-}(\omega)). \quad (2.27)$$

В дальнейшем эти приближенные выражения для описания скоростей генерации фононов колебательной моды реакции будут использованы в следующих случаях: 1) при вычислении скорости генерации фононов за счет ангармоничной связи с другими колебательными модами, 2) при вычисления скорости генерации когерентных фононов

неупругим туннельным током, 3) для определения аналитических зависимостей скоростей генерации фононов за счет связи адсорбата с туннельными контактами.

## 2.5 Туннельный ток

Помимо скорости генерации фононов за счет неупругого рассеяния электронов при туннелировании через электронный уровень адсорбата для дальнейших расчетов необходимо получить аналитическое выражение для туннельного тока через СТМ контакт. По определению туннельный ток есть изменение числа частиц на одном из берегов туннельного контакта

$$\frac{I}{e} = \sum_t \left\langle \frac{d\hat{N}_t(t)}{dt} \right\rangle = \sum_t \langle [\hat{H}, \hat{N}_t(t)] \rangle = -i \sum_t \mathcal{V}_t \langle \hat{c}_t^\dagger(t) \hat{c}_a(t) - \hat{c}_a^\dagger(t) \hat{c}_t(t) \rangle \quad (2.28)$$

Введем следующую функцию Грина

$$G_{ta}^{+-}(t', t) = i \langle T_c \langle \hat{c}_t^\dagger(t') \hat{c}_a(t) \rangle \rangle. \quad (2.29)$$

Тогда туннельный ток может быть выражен следующим образом

$$\frac{I}{e} = \sum_t \mathcal{V}_t (G_{ta}^{+-}(t, t) - G_{at}^{+-}(t, t)). \quad (2.30)$$

Используя диаграммное разложение по величине туннельного матричного элемента, получается следующее выражение для функции Грина  $G_{ta}^{+-}(t, t)$

$$G_{ta}^{+-}(t, t) = \mathcal{V}_t \int dt' (G_t^{++}(t, t') G_a^{--}(t', t) - G_t^{+-}(t, t') G_a^{--}(t', t)), \quad (2.31)$$

или эквивалентно с помощью  $G^{+-}(t, t')$  и  $G^{-+}(t, t')$

$$G_{ta}^{+-}(t, t) = \mathcal{V}_t \int dt' (G_t^{-+}(t, t') G_a^{+-}(t', t) - G_t^{+-}(t, t') G_a^{-+}(t', t)). \quad (2.32)$$

Для перехода к последнему выражению было использовано следующее тождество

$$G^{++}(t, t') = \theta(t - t') G^{-+}(t, t') + \theta(t' - t) G^{+-}(t, t'). \quad (2.33)$$

Подставляя (2.32) в (2.30), и переходя в частотное представление получаем выражение для туннельного тока, выраженное через функции Грина адсорбата и электронов в игле СТМ контакта

$$\frac{I}{e} = \sum_t \mathcal{V}_t^2 \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} (G_t^{+-}(\varepsilon) G_a^{-+}(\varepsilon) - G_t^{-+}(\varepsilon) G_a^{+-}(\varepsilon)). \quad (2.34)$$

Более наглядная формула для туннельного тока получается, если использовать  $\tau$ -приближение для функций Грина

$$\frac{I}{e} = 2 \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} \frac{\Delta_t \Delta_s}{\Delta_{st}^2} (n_t^F(\varepsilon) - n_s^F(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon). \quad (2.35)$$

## 2.6 Процесс некогерентной активации

После того, как мы получили аналитические выражения для скоростей генерации возбуждений фононной системы, воспользуемся стандартным методом для расчета скорости преодоления активационного барьера для данной реакции с помощью кинетического уравнения Паули [33, 62, 63, 70–72]. При этом отметим, что это можно сделать и с помощью функций распределения Гиббсовского ансамбля с некоторой эффективной температурой.

Рассмотрим простейший пример некогерентного возбуждения, где процесс релаксации и возбуждения осуществляется с изменением числа квантов на единицу. Схематически он изображен на рисунке 2.2, где скорость рождения кванта колебаний обозначена вертикальной стрелочкой, направленной вверх, а скорость релаксации - волнистой стрелочкой, направленной вниз.

Кинетические уравнения Паули для гармонической потенциальной ямы, содержащей (до активационного барьера)  $N$  колебательных уровней, записываются следующим образом [62]

$$\frac{dP_m}{dt} = (m+1)\gamma_{eh}^{(r)} P_{m+1} + m\Gamma_{iet}(\Omega_r, V) P_{m-1} \quad (2.36)$$

$$- \left[ m\gamma_{eh}^{(r)} + (m+1)\Gamma_{iet}(\Omega_r, V) \right] P_m. \quad (2.37)$$

где  $P_m$  - вероятность найти колебательную систему в состоянии с  $m$  квантами колебаний. Скорость процесса преодоления активационного барьера, соответствующего  $N$ -му уровню, определяется скоростью прихода с  $N-1$ -го уровня

$$R(I, V) = P_{N-1} \Gamma_{iet} \quad (2.38)$$

Стационарным решением такого кинетического уравнения Паули является Больцмановское распределение с некоторой эффективной температурой

$$k_B T_{eff} = \hbar \Omega \left( \ln \frac{\Gamma_{iet}}{\gamma_{eh}} \right)^{-1}. \quad (2.39)$$

Решением для скорости активации является степенная зависимость от  $\Gamma_{iet}$  со степенью, равной числу квантов колебаний в потенциальной яме, описывающей данную координату реакции,

$$R(I, V) = N \Gamma_{iet} \left( \frac{\Gamma_{iet}}{\gamma_{eh}} \right)^{N-1} \quad (2.40)$$

или, выражая эту зависимость через эффективную температуру [33], получим выражение, аналогичное закону Аррениуса

$$R(I, V) = N\Gamma_{iet} \exp\left(\frac{(N-1)\hbar\Omega}{k_B T_{eff}}\right) \quad (2.41)$$

Используя выражение для скорости активации процесса, можно объяснить характерные степенные зависимости скорости перескока атома Хе между двумя положениями равновесия [2, 63], рассмотренные в первой главе данной диссертационной работы, а также многие другие эксперименты, где число колебательных мод, участвующих в процессе, равно единице. Отклонение от простого степенного закона наблюдается в случае, когда скорость возбуждения фононов имеет порядок скорости их релаксации или даже превосходит ее, но такой режим управления единичными молекулами выходит за рамки данной диссертационной работы.

Итак, в данной главе мы рассмотрели две фундаментальные составляющие теоретического описания процесса управления единичными молекулами в СТМ контактах. Во-первых, мы показали, как определяется скорость генерации фононов в рамках диаграммной техники Келдыша при учете простейшего типа взаимодействия между электронной и фононной частями системы. Во-вторых, мы получили простые приближенные выражения для скорости генерации фононов, основываясь на  $\tau$ -представлении фононных функций Грина, верном в приближении низкой температуры  $k_B T \ll \hbar\Omega$ . В-третьих, мы показали, как в этом простейшем случае может быть рассчитана скорость некоторого активационного процесса, основываясь на кинетическом уравнении Паули. Еще раз подчеркнем, что фактически эффективную температуру можно ввести после расчета чисел заполнения фононной моды. В последующих главах мы рассмотрим более сложные механизмы генерации фононов, в частности когда генерация сразу нескольких квантов колебаний является доминирующей. В таком случае введение эффективной температуры является не столь очевидным и поэтому использование кинетического уравнения Паули является оправданным приближением.

## 2.7 $\tau$ -представление функций Грина

В расчетах было использовано  $\tau$ -приближение, полученное Келдышем и Тиходеевым [73] для случая медленно меняющихся собственно-энергетических частей для электронных и фононных функций Грина. Тогда решение уравнения Дайсона может быть записано в следующем виде:

$$\sum_s G_s^K(\varepsilon) = -2\pi i (1 - 2n_s(\varepsilon)) \rho_s(\varepsilon), \quad (2.42)$$

$$\sum_t G_t^K(\varepsilon) = -2\pi i (1 - 2n_t(\varepsilon)) \rho_t(\varepsilon), \quad (2.43)$$

$$G_a^K(\varepsilon) = -2\pi i (1 - 2n_a(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon), \quad (2.44)$$

$$\sum_s G_s^{+-}(\varepsilon) = 2\pi i n_s(\varepsilon) \rho_s(\varepsilon), \quad (2.45)$$

$$\sum_t G_t^{-+}(\varepsilon) = -2\pi i (1 - n_t(\varepsilon)) \rho_t(\varepsilon), \quad (2.46)$$

$$G_a^{+-}(\varepsilon) = 2\pi i n_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon), \quad (2.47)$$

$$G_a^{-+}(\varepsilon) = -2\pi i (1 - n_a(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon), \quad (2.48)$$

$$D_\nu^K(\omega) = -2i\pi \left(1 + 2n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega), \quad (2.49)$$

$$D_\nu^{-+}(\omega) = -2i\pi \left(1 + n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega), \quad (2.50)$$

$$D_\nu^{+-}(\omega) = -2i\pi n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega), \quad (2.51)$$

где функции распределения  $n_a(\varepsilon)$ ,  $n_s(\varepsilon)$ ,  $n_t(\varepsilon)$ ,  $n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega)$  определяются самосогласованно.

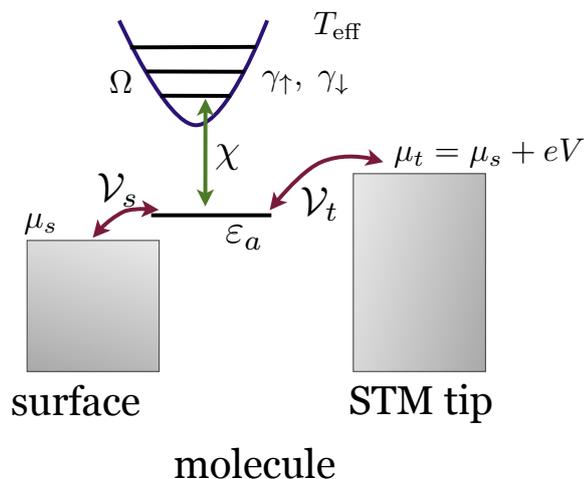


Рисунок 2.1: Простейшая схема, описывающая туннелирование электронов между двумя берегами контактов через адсорбированную молекулу.

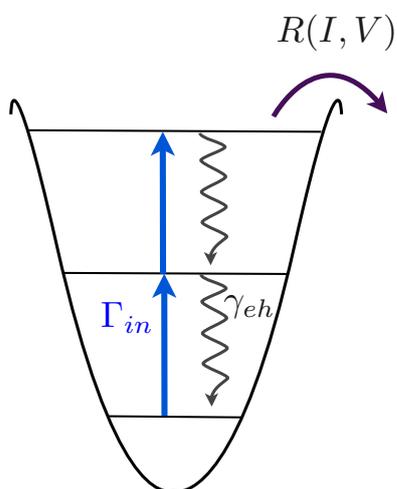


Рисунок 2.2: Схематическое изображение процесса некогерентного возбуждения колебательной степени свободы. Скорость рождения кванта колебаний обозначена вертикальной стрелочкой, направленной вверх, а скорость релаксации волнистой стрелочкой, направленной вниз. Потенциальная яма считается гармонической вплоть до высоты активационного барьера и содержит  $N$  колебательных уровней.

## Глава 3

# Управление единичными молекулами за счет ангармонизма колебательных мод

В данной главе приведено теоретическое описание механизма управления единичными молекулами за счет взаимодействия между несколькими колебательными модами адсорбата. Рассмотрение приведено на примере управления изотопологами молекулы ацетилена на поверхности меди (001) [8].

Для того, чтобы описать процесс непрямого возбуждения колебательных степеней свободы за счет их ангармонической связи, во-первых, необходимо произвести расчет колебательных мод адсорбированной молекулы и ее изотопологов методом функционала плотности. Для молекулы ацетилена в данной работе использовались результаты расчета проф. М. Паульсона [34, 35], которые приведены в параграфе 3.1. После этого была рассчитана величина ангармонической связи между различными колебательными модами адсорбата. Для этого была предложена упрощенная модель описания межатомных связей внутри молекулы 3.2. Это позволило выяснить возможные пути перераспределения энергии между колебательными модами и определить эффективный гамильтониан. Кроме того, это позволило установить колебательную моду, отвечающую за вращение молекулы ацетилена на поверхности меди. В параграфе 3.3 приведен детальный вывод аналитических выражений для описания скоростей генерации фононов моды, ответственной за вращение молекулы. Затем в параграфе 3.4 описаны наиболее вероятные процессы надбарьерного возбуждения колебательной моды реакции за счет генерации одного или нескольких фононов. В последнем параграфе 3.5 произведено сравнение результатов аналитического расчета и экспериментальных данных из работы [8], определен вероятный сценарий распределения энергии по колебательным степеням свободы молекулы для случая двух изотопологов ацетилена на поверхности меди.

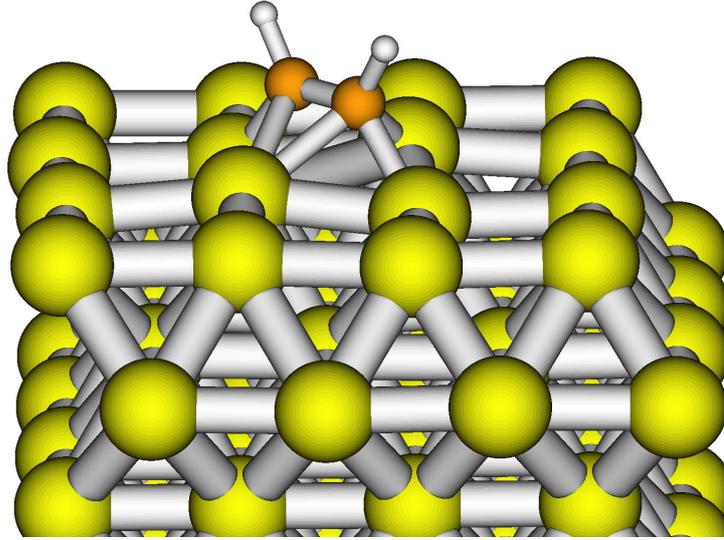


Рисунок 3.1: Рассчитанное равновесное положение молекулы  $C_2H_2$  на  $Cu(001)$ .

### 3.1 Колебательные моды ацетилена на $Cu(001)$

Для анализа колебательных мод ацетилена были использованы данные расчета проф. Магнуса Паульсона <sup>1</sup>. Методом функционала плотности (DFT) была определена равновесная конфигурация молекулы ацетилена на поверхности меди  $Cu(001)$ . Она изображена схематично на рисунке 3.1. Сплошные линии на схеме не соответствуют реальным химическим связям, а лишь иллюстрируют наикратчайшие расстояния между атомами. Расчеты проводились для кубических кластеров с 64 ( $4 \times 4 \times 4$ ) и 125 атомами ( $5 \times 5 \times 5$ ) для описания поверхности меди. Колебательные моды ацетилена были рассчитаны с помощью метода эластичных лент в рамках теории функционала плотности (DFT nudged elastic band). Изменение энергии колебательных мод не происходило при переходе от кластера меди  $Cu(4 \times 4 \times 4)$  к  $Cu(5 \times 5 \times 5)$ .

В таблице 3.1 представлены значения энергии 12-ти колебательных мод  $\hbar\Omega_\nu$ , значения скоростей релаксации за счет рождения электрон-дырочных пар  $\gamma_{eh}^{(\nu)}$ ,  $\nu = 1, \dots, 12$ , а также их сравнение с известными теоретическими [74] и экспериментальными данными [8, 75]. На рисунке 3.2 изображены смещения (базисные вектора собственных колебаний), соответствующие этим колебательным модам.

В последних трех столбцах таблицы 3.1 представлены компоненты момента вращения (в относительных единицах)

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\Omega}_\nu (\vec{r}_i - r_{C.M.}) \times m_i \delta \vec{r}_i^{(\nu)}, \quad (3.1)$$

где  $\vec{r}_i$ ,  $m_i$  есть радиус-вектор атома молекулы ацетилена и масса соответствующего атома,  $r_{C.M.}$  — радиус вектор центра-масс молекулы и  $\delta \vec{r}_i^{(\nu)}$  — смещение атома от положения

<sup>1</sup>Prof. Dr. Magnus Paulsson, School of Computer Science, Physics and Mathematics, Linnaeus University, 391 82 Kalmar, Sweden

Таблица 3.1: Таблица из работы [35]. Рассчитанные методом функционала плотности и экспериментальные значения колебательных энергий, скоростей релаксации и моментов вращения изотопологов ацетилена  $C_2H_2$  ( $C_2D_2$ ) на  $Cu(001)$ . Моды вращения вдоль направления [001] отмечены жирным шрифтом.

$\nu$	Mode	$\hbar\Omega_{L\nu}$ meV	$\gamma_{eh}^{(\nu)}$ $10^{12}s^{-1}$	theory		expt		$L_x^{(\nu)}$ (rel. u.)	$L_y^{(\nu)}$	$L_z^{(\nu)}$
				this work	Ref. [74]	Ref. [75]	EELS Ref. [76]			
1	C-H(D) stretch, symmetric	364	1.0 (0.3)	379	364	360 (272)	358	-0.01 (0)	0.01 (0)	0
2	C-H(D) stretch, asymmetric	357	0.7 (0.6)	375	357	360 (272)	358	1.6 (-1.6)	-1.6 (1.6)	0
3	C-C stretch	164	2.2 (2.4)	171	164	162 (159)	N.O.**	0	0	0
4	C-H(D) in-plane bend or wag, asymmetric	141	0.2 (0.07)	132	141	141 (115)	N.O.	1.2 (-1.2)	-1.2 (1.2)	0
5	C-H(D) in-plane bend or scissor, symmetric	118	1.5 (0.7)	117	118	117 (84)	N.O.	0	0	0
6	<b>C-H(D) asym rotation or out-of-plane bend</b>	78	<b>0.7 (0.3)</b>	<b>101</b>	<b>78</b>	<b>79 (63)</b>	N.O.	0	0	<b>-1 (-1)</b>
7	out-of-plane bend or cartwheel	N.O.	0.2 (0.1)	75	N.O.	N.O.	N.O.	-0.2 (0.4)	-0.2 (0.4)	0
8	in-plane bend or wag	N.O.	2.0 (1.5)	N.P.*	N.O.	N.O.(50)	N.O.	1.3 (1.1)	-1.3 (-1.1)	0
9	molecule-Cu stretch	52	0.05 (0.06)	N.P.	52	58 (37)	N.O.	0 (-0.04)	0 (0.04)	0
10	in-plane rotation	N.O.	1.8 (1.7)	N.P.	N.O.	N.O.	N.O.	-0.4 (-0.4)	0.4 (0.4)	0
11	<b>out-of-plane rotation</b>	N.O.	<b>0.2 (0.2)</b>	<b>28 (26)</b>	N.O.	N.O.	N.O.	0	0	<b>1 (1)</b>
12	out-of-plane bend	N.O.	0.04 (0.04)	N.P.	N.O.	N.O.	N.O.	-0.04 (-0.07)	-0.04 (-0.07)	0.03(0.05)

\* N.P.: Not Published

\*\* N.O.: Not Observed

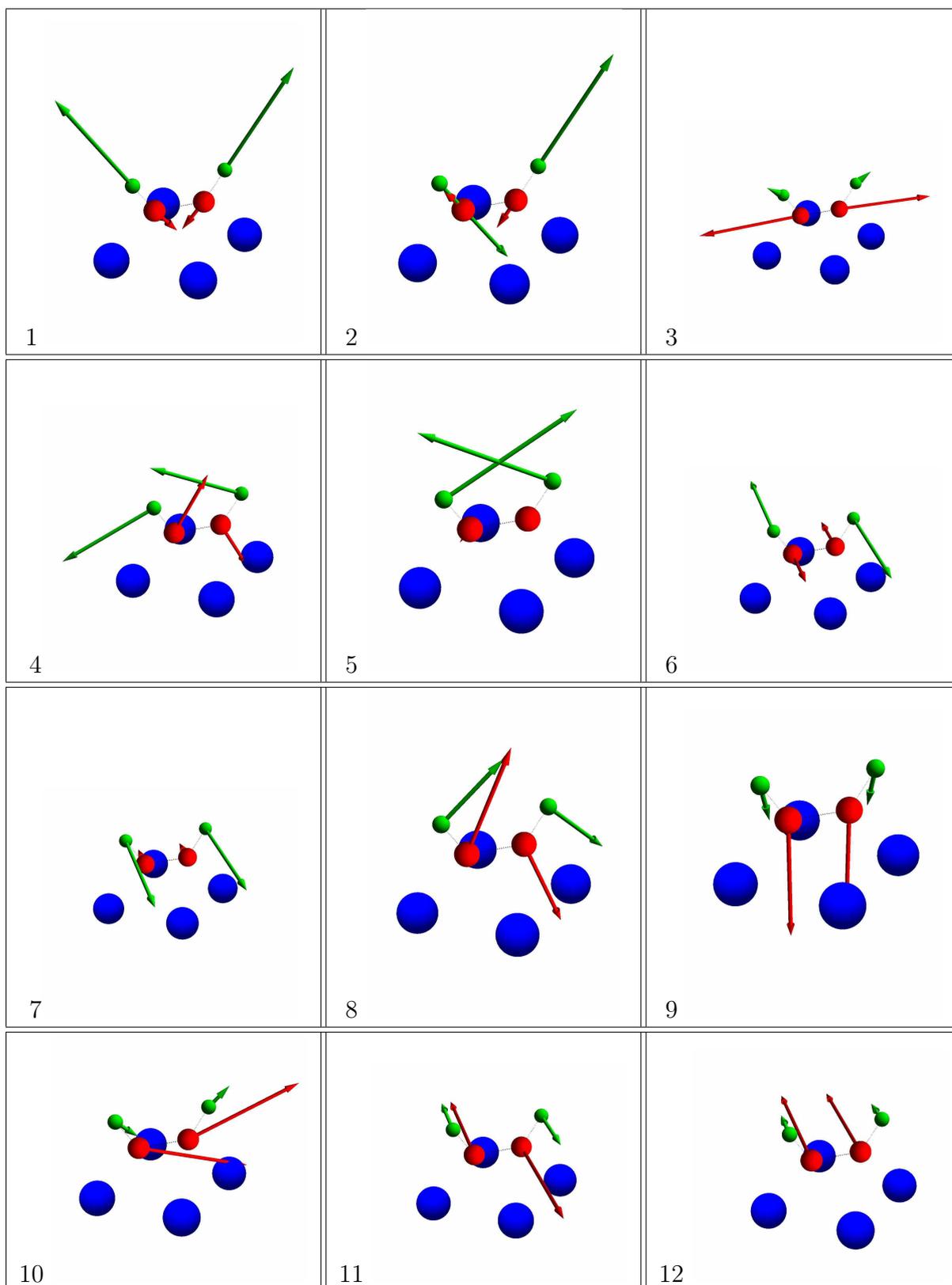


Рисунок 3.2: Схематическое изображение 12 колебательных мод ацетилена на Cu(001). Красные и зеленые шары обозначают атомы углерода и кислорода адсорбированной молекулы ацетилена, голубые шары обозначают ближайшие атомы поверхности меди.

равновесия для колебательной моды  $\nu$ . Из этих данных видно, что две колебательные моды обладают моментами вращения относительно оси  $z$ , направленной перпендикулярно к плоскости поверхности меди: моды № 6 и № 11. Колебательная мода № 11 представляет собой вращение молекулы как целого вокруг оси проходящей через ее центр масс (см. колебательную моду № 11 на рисунке 3.2), в то время как колебательная мода № 6 представляет собой вращение легких и тяжелых атомов в разных направлениях (см. колебательную моду № 6 на рисунке 3.2).

Высокочастотные колебательные моды № 1 и № 2 являются, соответственно, симметричной и антисимметричной модами растяжения C-H связи, которые были определены в экспериментальной работе [8] как моды, соответствующие высокоэнергетическому порогу скорости реакции  $Y(V) = eR(V)/I(V)$  с энергией 358 мэВ. Соответствующий пик в зависимости  $\Delta \log(Y)/\Delta V$ , который наблюдался в той же работе, указывает на то, что возбуждение этих колебательных мод является источником последующего перераспределения энергии в колебательную моду реакции. Высокочастотные моды считаются сильно связанными с туннелирующими электронами, в частности, по причине того, что колебательное движение в данном случае направлено перпендикулярно поверхности металла (вдоль оси, соединяющей берега туннельных контактов).

Расчет энергии активационного барьера  $\varepsilon_B$  вращения ацетилена Cu(001) показал, что  $\varepsilon_B$  сильно зависит от количества атомов меди, используемых для описания поверхности меди. В случае использования 64 атомов меди высота активационного барьера была определена равной  $\varepsilon_B \sim 350$  мэВ, а в случае 125 атомов меди – равной  $\varepsilon_B \sim 100$  мэВ. Согласно экспериментальным данным [77] эта величина составляет  $\varepsilon_B = 169 \pm 3$  мэВ. Такое рассогласование данных расчета методом функционала плотности с экспериментально измеренными значениями может быть объяснено следующим образом. Если рассмотреть данные расчета методом функционала плотности, то становится ясно, что при повороте молекулы происходит сильная деформация поверхности меди, при которой атомы сильно смещаются относительно своих положений равновесия. Предполагается, что при учете большего числа атомов меди, эффекты конечного размера должны быть подавлены. Для дальнейших расчетов будем использовать экспериментально измеренное значение высоты активационного барьера.

## 3.2 Модель нелинейных пружин

Для того, чтобы определить наиболее вероятные пути перераспределения энергии по колебательным степеням свободы молекулы ацетилена, необходимо произвести расчет коэффициентов ангармонических связей между колебательными модами. Для этого был предложен метод аппроксимации потенциальной поверхности адсорбированной молекулы моделью нелинейных пружин  $U(\{\vec{r}_i\})$ . Параметры модели подбирались таким образом, чтобы собственные колебательные моды адсорбата воспроизводили

значения, рассчитанные методом функционала плотности. Затем путем взятия третьей производной потенциала поверхности  $U(\{\vec{r}_i\})$  определялись коэффициенты нелинейной связи в простейшем кубическом приближении.

Для описания связей между ближайшими атомами C–H(D), C–C и C–Cu мы использовали потенциал нелинейных пружин на стержнях

$$U_{\text{spr}}(r_i, r_j) = \frac{m_i \omega_{ij}^2}{2} \left( \sqrt{\|r_i - r_j\|^2} - L_{ij} \right)^2, \quad (3.2)$$

где  $m_i$  – масса атома  $i$  ( $m_{\text{H}} = 1.008$  а.е.,  $m_{\text{C}} = 12.01$  а.е.,  $m_{\text{Cu}} = 63.546$  а.е.),  $\omega_{ij}$  и  $L_{ij}$  – параметры из таблицы 3.2, выбранные таким образом, чтобы воспроизвести собственные частоты молекулы на поверхности, полученные в расчете методом функционала плотности. Сравнение собственных мод приведено в таблице 3.3.

После подбора параметров потенциальной поверхности был произведен расчет коэффициентов нелинейной связи между колебательными модами в кубическом приближении

$$\mathcal{K}_{\nu, \nu', \nu''} = \frac{\hbar^{3/2}}{2\sqrt{2\Omega_{\nu}\Omega_{\nu'}\Omega_{\nu''}}} \sum_{i,j,k}^N \frac{1}{\sqrt{m_i m_j m_k}} \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^3 \frac{\partial^3 U}{\partial r_i^{\alpha} \partial r_j^{\beta} \partial r_k^{\gamma}} \quad (3.3)$$

Полный вывод выражений для коэффициентов ангармонизма приведен в приложении А.

Мы произвели оценку для коэффициентов ангармонизма  $\mathcal{K}_{m, m', m''}$ , используя формулу (3.3) и определили, какие моды связаны между собой сильнее, чем остальные. Результат этого расчета для высокочастотных мод № 1,  $\mathcal{K}_{1, \nu', \nu''}$ , и № 2,  $\mathcal{K}_{2, \nu', \nu''}$ , приведен на рисунке 3.3.

Из рисунка 3.3 видно, что симметричная моды растяжения C–H(D) связи № 1 наиболее эффективно распадается на пару одинаковых фононов, № 4 асимметричного вращения, № 5 покачивания C–H(D) связи в плоскости молекулы, № 6 асимметричного вращения или № 7 моду качения по поверхности. Связь симметричной колебательной моды растяжения C–H(D) связи № 1 с модой симметричного вращения № 11 является неэффективной, так как коэффициент ангармонизма примерно в 100 раз меньше, чем с модой асимметричного вращения № 6.

Таблица 3.2: Параметры, использованные для расчета модели нелинейных пружин

Bonds	C–C	C–H(D)	C–Cu (nearest)	C–Cu (next-nearest)	H(D)-Cu (nearest)	H(D)-Cu (next-nearest)
$\omega$ , meV	161 (137)	363 (262)	-	-	-	-
$L$ , Å	1.38 (1.38)	1.04 (1.05)	-	-	-	-
$\varepsilon_{ij}$ , meV	-	-	578 (556)	86 (36)	153 (248)	55 (202)
$a_{ij}$ , Å	-	-	1.94(1.94)	2.20 (2.21)	2.55 (2.55)	3.05 (3.05)

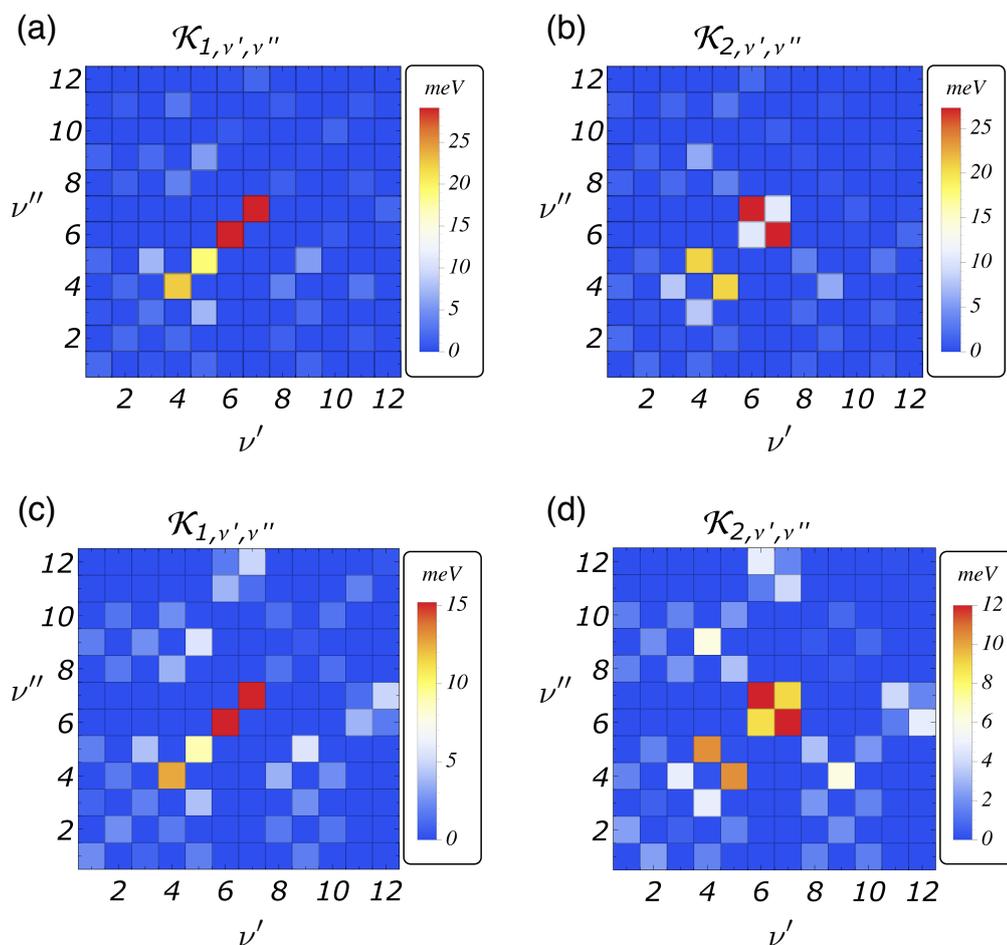


Рисунок 3.3: Коэффициент ангармонизма  $\mathcal{K}$  между симметричной модой растяжения С–Н связи (а) симметричной моды № 1 и (б) асимметричной моды № 2 с остальными колебательными модами ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  на поверхности  $\text{Cu}(001)$ ; панели (с) и (д) соответствуют аналогичным колебательным модам растяжения С–D связи изотополога ацетилена  $\text{C}_2\text{D}_2$ . Номера на вертикальной и горизонтальной осях соответствуют колебательным модам из таблицы 3.1. Колебательная мода № 6 — мода асимметричного вращения молекулы, мода № 11 — мода вращения молекулы как целого.

Мода асимметричного растяжения C–H(D) связи № 2 распадается наиболее эффективно на два разных фонона, например, на колебательную моду асимметричного вращения № 6 и моду качения молекулы № 7. Как и в случае моды № 1, асимметричная колебательной моды растяжения C–H(D) связи № 2 связана неэффективно с модой симметричного вращения № 11.

Такой качественный анализ коэффициентов ангармонизма колебательных мод № 1 и № 2 позволил нам определить, что высокочастотные колебательные моды связаны эффективно с модой асимметричного вращения № 6, и именно она является, по всей видимости, модой реакции в эксперименте по вращению единичной молекулы ацетилена на поверхности Cu(001) [8]. Это позволяет записать эффективный фононный гамильтониан в упрощенном виде, учитывая только два процесса возбуждения колебательной моды реакции № 6. Рассмотрим эти механизмы в следующей главе и опишем скорость возбуждения колебательной моды реакции № 6 с помощью диаграммной техники Келдыша.

При учете нелинейного взаимодействия между различными колебательными модами эффективный гамильтониан фононной подсистемы принимает вид

$$H_{\text{ph}} = H_0 + \sum_{\nu=1}^{3N} \hbar\Omega_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} + \frac{1}{6} \sum_{\nu, \nu', \nu''=1}^{3N} \mathcal{K}_{\nu, \nu', \nu''} (b_{\nu}^{\dagger} + b_{\nu}) (b_{\nu'}^{\dagger} + b_{\nu'}) (b_{\nu''}^{\dagger} + b_{\nu''}), \quad (3.4)$$

где  $\mathcal{K}_{\nu, \nu', \nu''}$  - коэффициенты ангармонизма между модами  $\nu$ ,  $\nu'$  и  $\nu''$ .

### 3.3 Кинетика возбуждения колебательной моды ацетилена за счет ангармонизма

#### 3.3.1 Эффективный Гамильтониан

Для описания скорости возбуждения колебательной моды реакции запишем полный гамильтониан системы. Его можно разделить на две части: электронную  $H_e$  и фононную  $H_{\text{ph}}$  (3.4),

$$H = H_e(\{r_m\}) + H_{\text{ph}}(\{r_m\}), \quad (3.5)$$

Таблица 3.3: Сравнение энергий колебательных мод  $\hbar\Omega_{\nu}$  (мэВ) молекулы ацетилена, рассчитанных методом функционала плотности (верхний ряд) и модельным расчетом (нижний ряд).

$\nu$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
DFT C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Cu(001)	371	368	167	131	111	<b>100</b>	71	58	50	29	<b>28</b>	23
model C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /Cu(001)	371	370	167	111	106	<b>100</b>	100	61	49	29	<b>24</b>	23
DFT C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> /Cu(001)	275	270	164	108	79	<b>77</b>	52	50	49	29	<b>26</b>	22
model C <sub>2</sub> D <sub>2</sub> /Cu(001)	275	273	143	83	78	<b>76</b>	76	59	49	26	<b>26</b>	20

где  $H_e$  и  $H_{ph}$  зависят от нормальных координат молекулы  $\{r_m\}$ . Для описания электронной части гамильтониана  $H_e$  используем гамильтониан Ньюна-Андерсона [69], применяемый в литературе для описания процесса туннелирования в СТМ контактах,

$$H_e = \varepsilon_a(\{r_m\})c_a^\dagger c_a + \sum_{j=t,s} \varepsilon_j c_j^\dagger c_j + \sum_{j=t,s} \mathcal{V}_j (c_j^\dagger c_a + h.c.), \quad (3.6)$$

где нижние индексы  $s(t)$  и  $a$  обозначают металл (иглу СТМ) и адсорбат соответственно;  $c_{s(t)}^\dagger$  и  $c_a^\dagger$  – операторы рождения электронов в металле (в игле СТМ) и на электронном уровне адсорбата;  $\varepsilon_a(\{r_m\})$  – электронный уровень адсорбата.

Предполагается, что числа заполнения электронов в контактах находятся в частичном тепловом равновесии. Под этим подразумевается тот факт, что числа заполнения имеют распределения Ферми с одинаковой температурой  $T$ , но имеют различные хим. потенциалы  $\mu_t$  и  $\mu_s$ , возникающие по причине приложенного напряжения  $eV = \mu_s - \mu_t$

$$n_s(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_s}{k_B T}} + 1}, \quad n_t(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu_t}{k_B T}} + 1}. \quad (3.7)$$

Используем то же приближение широкой зоны, что описано в главе 2, и заменим медленно изменяющиеся плотности электронных состояний иглы и металла постоянными значениями.

Связь между между иглой СТМ и металлической поверхностью происходит через электронный уровень адсорбата. Такая связь описывается туннельными матричными элементами  $\mathcal{V}_t$  и  $\mathcal{V}_s$ , и позволяет возникать туннельному току при ненулевом значении напряжения смещения  $eV$ .

Будем считать, что возбуждение высокочастотных колебательных мод происходит за счет неупругого рассеяния туннелирующих электронов на электронном уровне адсорбата, описанном подробно в главе 2. Такой механизм возникает за счет линейной зависимости энергии электронного уровня адсорбата от смещения положения адсорбата в туннельном контакте

$$\varepsilon_a(\{r_m\}) \approx \varepsilon_a(\{R_m\}) + \chi(b_h^\dagger + b_h), \quad (3.8)$$

где  $\chi$  – константа электрон-фононного взаимодействия, а  $\{R_m\}$  – равновесные положения атомов молекулы при нулевом напряжении смещения ( $eV = 0$ );  $b_h^\dagger$  – оператор рождения высокочастотных фононов с энергией  $\Omega_h$ . Здесь и далее в этой главе под высокочастотными фононами мы понимаем одну из двух колебательных мод растяжения С–Н(D) связи ацетилена – симметричную № 1 и асимметричную № 2. Мы будем рассматривать эти два процесса независимо друг от друга, а в формулах индексом  $h$  обозначать одну из этих мод.

Фононную часть гамильтониана  $H_{ph}$  мы раскладываем до кубических членов (3.4). Согласно нашим оценкам коэффициентов ангармонизма в рамках простейшей модели пружинок лишь несколько колебательных мод оказываются связанными между собой ангармоническим образом. Ограничим наше рассмотрение только теми процессами,

величина коэффициента ангармонизма для которых существенна. В частности, нас интересует два процесса: (i) процесс распада высокочастотных фотонов симметричного растяжения C–H(D) связи № 1 на два низкочастотных фонона вращательной моды молекулы  $\Omega_h \rightarrow \Omega_r + \Omega_r$ , и (ii) процесс распада высокочастотной моды асимметричного растяжения № 2 на один фонон вращения № 6 и один вспомогательный фонон  $\Omega_h \rightarrow \Omega_r + \Omega_a$ .

$$H_{\text{ph}}^{(1)} = \sum_{\nu=h,r} \hbar\Omega_\nu b_\nu^\dagger b_\nu + \frac{1}{2} \mathcal{K}_{h,r,r} b_h^\dagger b_r b_r + \text{h.c.}, \quad (3.9)$$

$$H_{\text{ph}}^{(2)} = \sum_{\nu=h,r,i} \hbar\Omega_\nu b_\nu^\dagger b_\nu + \mathcal{K}_{h,r,i} b_h^\dagger b_r b_i + \text{h.c.} \quad (3.10)$$

В обоих случаях распад высокочастотного фонона будем считать нерезонансным  $\Omega_h \gg 2\Omega_r \sim \Omega_r + \Omega_i$ , а величину ангармонизма малой.

Схематически параметры и связи между различными электронными и фононными подсистемами изображены на рисунке 3.4.

### 3.3.2 Скорость генерации фононов за счет ангармонизма (1)

Для начала рассмотрим процесс распада высокочастотных фотонов с частотой № 1 на два низкочастотных фонона вращательной моды молекулы  $\Omega_h \rightarrow \Omega_r + \Omega_r$ . Фононная часть гамильтониана для описания такого процесса записывается в виде

$$H_{\text{ph}}^{(1)} = \sum_{\nu=h,r} \hbar\Omega_\nu b_\nu^\dagger b_\nu + \frac{1}{2} \mathcal{K}_{h,r,r} b_h^\dagger b_r b_r + \text{h.c.} \quad (3.11)$$

Во втором порядке теории возмущений по величине  $\mathcal{K}_{h,r,r}^2$  функция Грина  $D_r$  будет выглядеть следующим образом

$$D_r^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i \frac{(-i)^2}{2!} \frac{1}{4} \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int dt_1 dt_2 T_C b_{r,0}(t, \alpha) b_{r,0}^\dagger(t', \alpha') \\ \left( b_h^\dagger(t_1) b_r(t_1) b_r(t_1) + b_h(t_1) b_r^\dagger(t_1) b_r^\dagger(t_1) \right) \left( b_h^\dagger(t_2) b_r(t_2) b_r(t_2) + b_h(t_2) b_r^\dagger(t_2) b_r^\dagger(t_2) \right). \quad (3.12)$$

Раскрывая скобки, получаем 2 слагаемых (остальные слагаемые равны нулю из-за наличия аномальных функций Грина)

$$D_r^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i \frac{(-i)^2}{2!} \frac{1}{4} \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int dt_1 dt_2 T_C b_{r,0}(t, \alpha) b_{r,0}^\dagger(t', \alpha') \\ \left( b_h^\dagger(t_1) b_r(t_1) b_r(t_1) b_h(t_2) b_r^\dagger(t_2) b_r^\dagger(t_2) + b_h(t_1) b_r^\dagger(t_1) b_r^\dagger(t_1) b_h^\dagger(t_2) b_r(t_2) b_r(t_2) \right). \quad (3.13)$$

Эти два слагаемых эквивалентны, с учетом перестановки  $t_1$  и  $t_2$ , множитель  $2!$  устраняется за счет выбора хронологического упорядочения  $t' < t_1 < t_2 < t$ . Далее по теореме Вика мы можем разбить среднее под интегралом на парные средние, для чего существуют 4

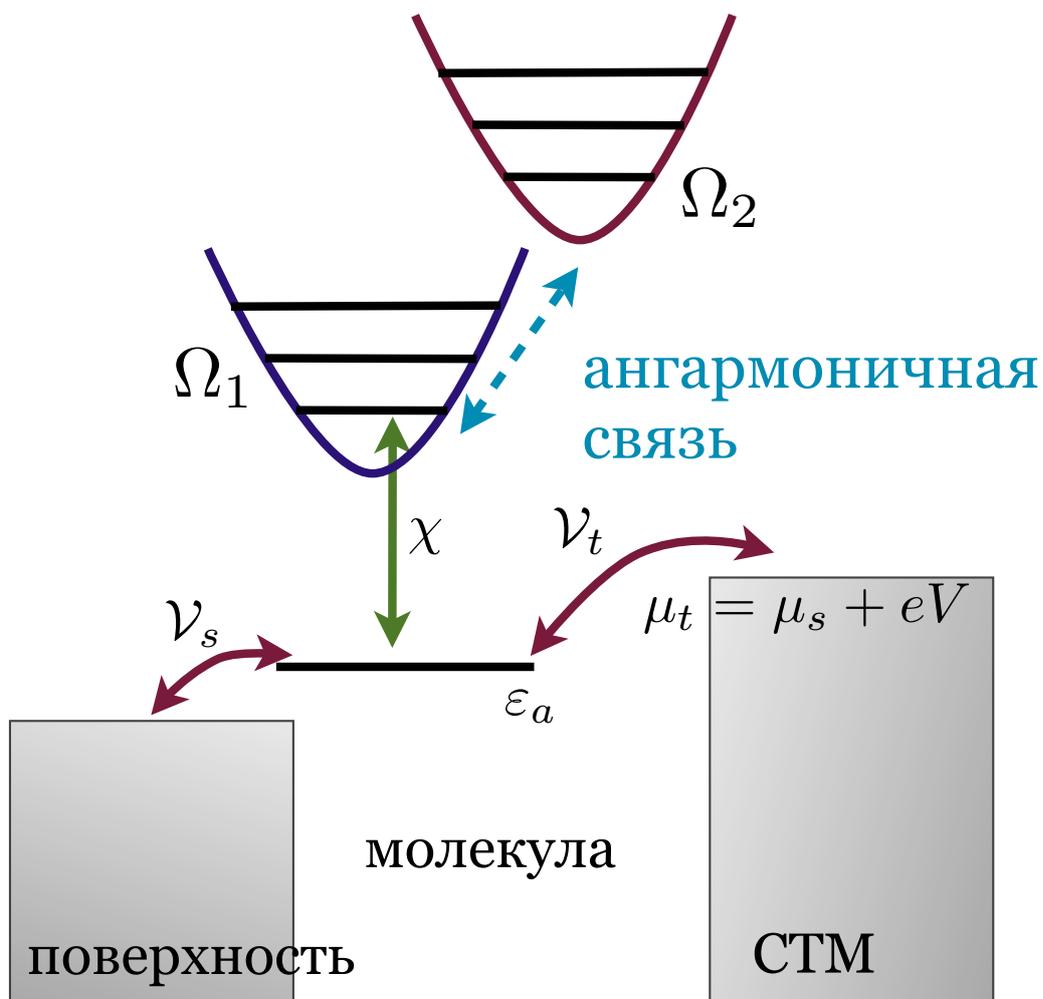


Рисунок 3.4: Схема, описывающая туннелирование электронов между двумя берегами контактов через адсорбированную молекулу с несколькими колебательными модами, связанными между собой за счет ангармонизма.

варианта. Все они дают одинаковый вклад,

$$D_r^{\alpha\alpha'}(t, t') = i\mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int dt_1 dt_2 \langle b_{r,0}^\dagger(t', \alpha') b_{r,0}(t_1) \rangle \langle b_{h,0}^\dagger(t_1) b_{h,0}(t_2) \rangle \langle b_{r,0}(t_1) b_{r,0}^\dagger(t_2) \rangle \langle b_{r,0}^\dagger(t_2) b_{r,0}(t, \alpha) \rangle. \quad (3.14)$$

Перепишывая последнее уравнение через функции Грина  $\langle b_{r,0}(t_1) b_{r,0}^\dagger(t', \alpha') \rangle = iD_{r,0}(t_1, t')$ , выражение для фононной функции Грина имеет вид

$$D_r^{\alpha\alpha'}(t, t') = i\mathcal{K}_{h,r,r}^2 \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \int dt_1 dt_2 D_{r,0}^{\alpha_1\alpha'}(t_1, t') D_{h,0}^{\alpha_2\alpha_1}(t_2, t_1) D_{r,0}^{\alpha_1\alpha_2}(t_1, t_2) D_{r,0}^{\alpha\alpha_2}(t, t_2). \quad (3.15)$$

Далее переходя в частотное представление, сделаем преобразование Вигнера  $\tau = t - t'$ ,

$$D_\nu(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_\nu(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (3.16)$$

$$D_\nu(t, t') \equiv D_\nu(t - t') = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} D_\nu(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega. \quad (3.17)$$

Подставляем выражение для  $D_\nu(t, t')$  в правую и левую часть уравнения

$$(2\pi)^{-1} \int D_r^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{i(t-t')\omega} d\omega = i(2\pi)^{-4} \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \int dt_1 dt_2 d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 d\omega_4, \quad (3.18)$$

$$D_{r,0}^{\alpha_1\alpha'}(\omega_1) e^{i(t_1-t')\omega_1} D_{h,0}^{\alpha_2\alpha_1}(\omega_2) e^{i(t_2-t_1)\omega_2} D_{r,0}^{\alpha_1\alpha_2}(\omega_3) e^{i(t_1-t_2)\omega_3} D_{r,0}^{\alpha\alpha_2}(\omega_4) e^{i(t-t_2)\omega_4}. \quad (3.19)$$

Собираем все члены в показателе экспоненты зависящие от  $t_1$  и  $t_2$

$$(2\pi)^{-1} \int D_r^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{i(t-t')\omega} d\omega = i(2\pi)^{-4} \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \int d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 d\omega_4, \quad (3.20)$$

$$D_{r,0}^{\alpha_1\alpha'}(\omega_1) D_{h,0}^{\alpha_2\alpha_1}(\omega_2) D_{r,0}^{\alpha_1\alpha_2}(\omega_3) D_{r,0}^{\alpha\alpha_2}(\omega_4) e^{it\omega_4 - it'\omega_1} \int dt_1 dt_2 e^{it_1(\omega_1 - \omega_2 + \omega_3)} e^{it_2(\omega_2 - \omega_3 - \omega_4)},$$

и интегрируем по  $dt_1$  и  $dt_2$ . Получаем два закона сохранения энергии,

$$\omega_1 - \omega_2 + \omega_3 = 0, \quad (3.21)$$

$$\omega_2 - \omega_3 - \omega_4 = 0. \quad (3.22)$$

Они оба выполнены, когда  $\omega_1 = \omega_4$  и  $\omega_2 = \omega_3 + \omega_1$ , кроме того, потребуем равенства подынтегральных выражений справа и слева, и тогда  $\omega_1 = \omega_4 = \omega$ . Переобозначим  $\omega_3 \rightarrow \varepsilon$  и придем к следующему выражению для фононной функции Грина

$$D_r^{\alpha\alpha'}(\omega) = i(2\pi)^{-1} \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \sum_{\alpha_1, \alpha_2} \int d\varepsilon D_{r,0}^{\alpha_1\alpha'}(\omega) D_{h,0}^{\alpha_2\alpha_1}(\varepsilon + \omega) D_{r,0}^{\alpha_1\alpha_2}(\varepsilon) D_{r,0}^{\alpha\alpha_2}(\omega). \quad (3.23)$$

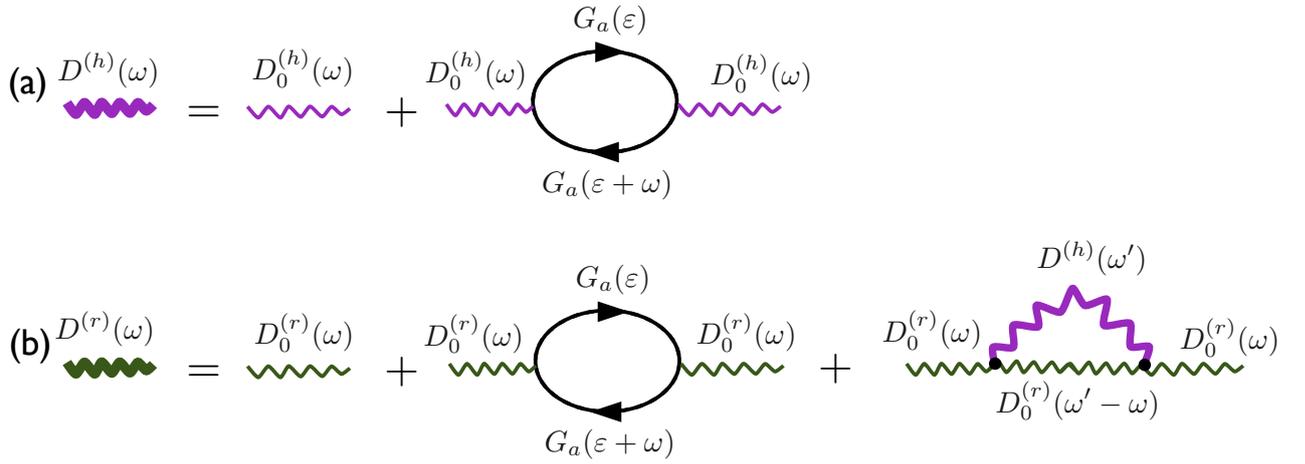


Рисунок 3.5: Диаграммы, использованные для описания процессов возбуждения и релаксации колебательных мод адсорбата. (а) Диаграммы для расчета функции Грина высокочастотной колебательной моды, возбуждаемая за счет процесса неупругого рассеяния туннелирующих электронов на адсорбате. (б) Диаграммы для расчета функции Грина колебательной моды реакции, возбуждаемой за счет ангармонической связи с высокочастотной колебательной модой (третья диаграмма), и релаксирующей за счет образования электрон-дырочных пар (вторая диаграмма).

Записанное в виде уравнения Дайсона, выражение для фононной функции Грина выглядит следующим образом

$$D_r^{\alpha\alpha'}(\omega) = D_r^{\alpha\alpha'}(\omega) + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} D_{r,0}^{\alpha\alpha_2}(\omega) \Pi_r^{\alpha_2\alpha_1}(\omega) D_{r,0}^{\alpha_1\alpha'}(\omega)$$

где  $\Pi_r^{\alpha_2\alpha_1}(\omega)$  — поляризационный оператор

$$\Pi_r^{\alpha_2\alpha_1}(\omega) = i\mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} D_{h,0}^{\alpha_2\alpha_1}(\varepsilon + \omega) D_{r,0}^{\alpha_1\alpha_2}(\varepsilon). \quad (3.24)$$

Отсюда видно, что вершина трех фононных линий равна  $\Delta_{h,r,r} = \sqrt{i\mathcal{K}_{h,r,r}^2}$ .

Теперь для того, чтобы получить выражения для скорости генерации и релаксации фононов, вычислим поляризационные операторы  $\Pi_r(\omega)^{+-}$  и  $\Pi_r(\omega)^{-+}$ , которые входят в кинетическое уравнение. Для этого подставим в выражение для поляризационных операторов фононные функции Грина  $D_{h,0}$  и  $D_{r,0}$

$$D_{\nu,0}^{-+}(\omega) = -2i\pi \left(1 + n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega), \quad (3.25)$$

$$D_{\nu,0}^{+-}(\omega) = -2i\pi n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega). \quad (3.26)$$

Получим следующие выражения для поляризационных операторов  $\Pi_r^{+-}$  и  $\Pi_r^{-+}$

$$\Pi_r^{+-}(\omega) = -2i\pi \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \left(1 + n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.27)$$

$$\Pi_r^{-+}(\omega) = i(-2i\pi)^2(2\pi)^{-1}\mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int d\varepsilon \left(1 + n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon). \quad (3.28)$$

Аналитические выражения для скорости генерации фононов и скорости релаксации фононов записываются в следующем виде,

$$\Gamma_{\text{in}}(\omega, \Omega_r, V) = 2\pi\mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \left(1 + n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.29)$$

$$\gamma^{(r)} = \pi\mathcal{K}_{h,r,r}^2 \int \left(n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) - n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.30)$$

### 3.3.3 Скорость генерации фононов за счет ангармонизма (2)

В этом разделе рассмотрим процесс распада высокочастотного фонона на пару низкочастотных, который происходит так, что один из низкочастотных фононов является фононом моды вращения, а другой – фононом другой вспомогательной моды  $\Omega_h \rightarrow \Omega_r + \Omega_i$ . Гамильтониан такого процесса

$$H_{\text{ph}}^{(2)} = \sum_{\nu=h,r,i} \hbar\Omega_{\nu} b_{\nu}^{\dagger} b_{\nu} + \mathcal{K}_{h,r,i} b_h^{\dagger} b_r b_i + \text{h.c.} \quad (3.31)$$

Вычисления для скорости генерации фононов моды вращения аналогичны выполненным в параграфе 3.3.2. Поэтому выпишем только поляризационные операторы  $\Pi_r(\omega)^{+-}$  и  $\Pi_r(\omega)^{-+}$ . Для этого подставим в выражение для поляризационных операторов фононные функции Грина  $D_{h,0}$  и  $D_{r,0}$

$$D_{\nu,0}^{-+}(\omega) = -2i\pi \left(1 + n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega), \quad (3.32)$$

$$D_{\nu,0}^{+-}(\omega) = -2i\pi n_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega) \rho_{\text{ph}}^{(\nu)}(\omega). \quad (3.33)$$

Поляризационные операторы принимают вид,

$$\Pi_r^{+-}(\omega) = -2i\pi\mathcal{K}_{h,r,i}^2 \int n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \left(1 + n_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.34)$$

$$\Pi_r^{-+}(\omega) = i(-2i\pi)^2(2\pi)^{-1}\mathcal{K}_{h,r,i}^2 \int d\varepsilon \left(1 + n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) n_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon). \quad (3.35)$$

Тогда скорость генерации фононов и скорость релаксации фононов есть

$$\Gamma_{\text{anh,(2)}}(\omega, \Omega_r, V) = 2\pi\mathcal{K}_{h,r,i}^2 \int n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \left(1 + n_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.36)$$

$$\gamma_{\text{anh,(2)}}^{(r)} = \pi\mathcal{K}_{h,r,i}^2 \int \left(n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) - n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\right) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(i)}(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (3.37)$$

Таким образом мы записали выражения для скорости генерации фононов для двух возможных типов возбуждения колебательной моды реакции.

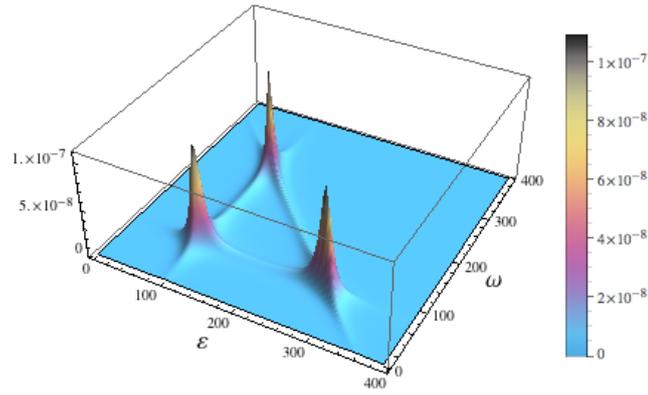


Рисунок 3.6: Схематичное изображение структуры подынтегрального выражения (3.39)  $\rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\rho_{\text{ph}}^{(a)}(\varepsilon)\rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega)$ , где ширины всех плотностей состояний взяты равными 10 meV.

### 3.3.4 Вычисление интегральной скорости неупругого процесса

Для расчета скорости надбарьерного возбуждения моды асимметричного вращения ацетилена необходимо вычислить интегральную скорость неупругого процесса

$$\Gamma_{\text{anh}}^{(\nu)}(\Omega_r, V) = \int \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega)\Gamma_{\text{anh},(\nu)}(\omega, \Omega_r, V), \quad (3.38)$$

где  $\nu = 1, 2$ . Для ее вычисления необходимо проинтегрировать полученное выражения для скорости генерации фононов (3.36) с функцией плотности состояний фононов, ответственных за вращение  $\rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega)$ . Для процессов, описываемых эффективными гамильтонианами  $H_{\text{ph},(1)} \propto b_r^\dagger b_r^\dagger b_h$  и  $H_{\text{ph},(2)} \propto b_r^\dagger b_a^\dagger b_h$ , выражение для скорости генерации фононов получились похожими по своей структуре при выполнении замены  $\rho^{(a)}(\varepsilon)$  на  $\rho^{(r)}(\varepsilon)$  и  $\Omega_a$  на  $\Omega_r$ . Частоты вспомогательного фонона и фонона вращения будем считать близкими  $\Omega_a \approx \Omega_r$ . Произведем интегрирования для случая ангармоничной связи высокочастотной колебательной моды с модой вращения и вспомогательной модой, затем по аналогии напишем результат для случая двух одинаковых фононов.

Интегральная скорость генерации фононов вращения задана следующей формулой

$$\Gamma_{\text{anh}}(\Omega_r, V) = \int \Gamma_{\text{anh},(2)}(\omega, \Omega_r, V)\rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega)d\omega. \quad (3.39)$$

Структура подынтегральной функции такого выражения схематично изображена на рис. 3.6. Видно, что у подынтегральной функции имеется три особых точки, в окрестности которых она имеет максимальные значения. Координаты этих точек в пространстве  $(\varepsilon, \omega)$  соответственно равны  $(\Omega_a, \Omega_h - \Omega_a)$ ,  $(\Omega_h - \Omega_r, \Omega_r)$ ,  $(\Omega_a, \Omega_r)$ .

Интегрирование в окрестности точки  $(\varepsilon, \omega) = (\Omega_a, \Omega_h - \Omega_a)$  дает

$$2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int \int \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\rho_{\text{ph}}^{(a)}(\varepsilon)n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega)d\varepsilon d\omega \approx 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h)\rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_a),$$

аналогично в окрестности точки  $(\varepsilon, \omega) = (\Omega_h - \Omega_r, \Omega_r)$  и точки  $(\varepsilon, \omega) = (\Omega_a, \Omega_r)$

$$2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int \int n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega) d\varepsilon d\omega \approx 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h) \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\Omega_h - \Omega_r)$$

$$2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int \int n_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\varepsilon + \omega) \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\omega) d\varepsilon d\omega \approx 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r).$$

Суммируя все три вклада получим

$$\Gamma_{\text{iet},2}(\Omega_r, V) = 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h) \left( \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_a) + \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\Omega_h - \Omega_r) \right) + 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r). \quad (3.40)$$

Запишем выражение для скорости генерации фононов  $\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V)$ , которое получается из (3.40) заменой  $\rho^{(a)}(\varepsilon)$  на  $\rho^{(r)}(\varepsilon)$ ,  $\Omega_a$  на  $\Omega_r$ ,

$$\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V) = 4\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_r) + 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(2\Omega_r) \rho_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r). \quad (3.41)$$

В выражениях (3.40) и (3.41) для интегральной скорости генерации фононов пороговый характер зависимости на частоте  $\Omega_h$  от напряжения имеет первое слагаемое пропорциональное  $n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h)$ .

Покажем, что вторым слагаемым в выражениях (3.40) и (3.41) можно пренебречь по причине малости  $n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r) = \Gamma_{\text{iet}}(\Omega_a + \Omega_r, V)(2\gamma^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r))^{-1}$ . Действительно, рассмотрим величину релаксации на резонансной частоте  $\Omega_a + \Omega_r$ . Процесс релаксации фононов высокочастотной моды на такой частоте является резонансным и намного быстрее нерезонансного процесса релаксации на частоте  $\Omega_h$ . Это утверждение можно подкрепить оценкой для скорости релаксации высокочастотных фононов на частоте  $\Omega_a + \Omega_r$  за счет ангармонизма  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r)$ .

### 3.3.5 Вычисление скорости релаксации высокочастотных фононов на резонансной частоте.

Для расчета скорости релаксации высокочастотных фононов за счет ангармонизма, необходимо рассчитать поправку к фононной функции Грина  $D_h(\omega)$  (расчет будем вести для возмущения  $H_{\text{ph}}^{(2)}$ )

$$D_h^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i \frac{(-i)^2}{2!} \mathcal{K}_{h,r,i}^2 \int dt_1 dt_2 \Gamma_C b_{h,0}(t, \alpha) b_{h,0}^\dagger(t', \alpha')$$

$$\left( b_h^\dagger(t_1) b_r(t_1) b_i(t_1) + b_h(t_1) b_r^\dagger(t_1) b_i^\dagger(t_1) \right) \left( b_h^\dagger(t_2) b_r(t_2) b_i(t_2) + b_h(t_2) b_r^\dagger(t_2) b_i^\dagger(t_2) \right). \quad (3.42)$$

Раскрываем скобки в подынтегральном выражении (2! за счет учета перестановок  $t' < t_1 < t_2 < t$ )

$$D_h^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i(-i)^2 \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int dt_1 dt_2 b_{h,0}(t, \alpha) b_{h,0}^\dagger(t', \alpha') \\ \left( b_h^\dagger(t_1) b_r(t_1) b_i(t_1) b_h(t_2) b_r^\dagger(t_2) b_i^\dagger(t_2) + b_h(t_1) b_r^\dagger(t_1) b_i^\dagger(t_1) b_h^\dagger(t_2) b_r(t_2) b_i(t_2) \right). \quad (3.43)$$

Далее используем теорему Вика

$$D_h^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i(-i)^2 \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int dt_1 dt_2 \underbrace{b_{h,0}(t, \alpha) b_{h,0}^\dagger(t', \alpha') b_h^\dagger(t_1) b_r(t_1) b_i(t_1) b_h(t_2) b_r^\dagger(t_2) b_i^\dagger(t_2)}_{\text{}}. \quad (3.44)$$

Получаем,

$$D_h^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i(-i)^2 \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int dt_1 dt_2 \langle b_{h,0}(t, \alpha) b_h^\dagger(t_1) \rangle \langle b_{h,0}^\dagger(t', \alpha') b_h(t_2) \rangle \langle b_r(t_1) b_r^\dagger(t_2) \rangle \langle b_i(t_1) b_i^\dagger(t_2) \rangle. \quad (3.45)$$

Переписывая через функции Грина  $\langle b_{h,0}(t, \alpha) b_h^\dagger(t_1) \rangle = iD_{h,0}(t, t_1)$

$$D_h^{\alpha\alpha'}(t, t') = -i(-i)^2 i^4 \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int dt_1 dt_2 D_{h,0}(t, t_1) D_{h,0}(t_2, t') D_{r,0}(t_1, t_2) D_{a,0}(t_1, t_2). \quad (3.46)$$

Перейдем от временного представления к частотному,  $\tau = t - t'$ ,

$$(2\pi)^{-1} \int D_h^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{i\omega(t-t')} d\omega = (2\pi)^{-4} i \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int dt_1 dt_2 d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 d\omega_4 \\ D_{h,0}(\omega_1) e^{i\omega_1(t-t_1)} D_{h,0}(\omega_2) e^{i\omega_2(t_2-t')} D_{r,0}(\omega_3) e^{i\omega_3(t_1-t_2)} D_{a,0}(\omega_4) e^{i\omega_4(t_1-t_2)}. \quad (3.47)$$

Собираем экспоненты с  $t_1$  и  $t_2$ ,

$$\int D_h^{\alpha\alpha'}(\omega) e^{i\omega(t-t')} d\omega = (2\pi)^{-3} i \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int dt_1 dt_2 d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 d\omega_4 \\ D_{h,0}(\omega_1) D_{h,0}(\omega_2) D_{r,0}(\omega_3) D_{a,0}(\omega_4) e^{i\omega_2(-t')} e^{i\omega_1 t} e^{i(\omega_3+\omega_4-\omega_1)t_1 + i(-\omega_3-\omega_4+\omega_2)t_2}. \quad (3.48)$$

Интегрируя по  $t_1$  и  $t_2$  получаем два закона сохранения

$$\omega_3 + \omega_4 - \omega_1 = 0,$$

$$-\omega_3 - \omega_4 + \omega_2 = 0,$$

из которых следует, что  $\omega_1 = \omega_2$ . Обозначим,  $\omega_3 = \varepsilon$ .

$$D_h^{\alpha\alpha'}(\omega) = i(2\pi)^{-1} \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int d\varepsilon D_{h,0}^{\alpha,\alpha_1}(\omega) D_{h,0}^{\alpha_2,\alpha'}(\omega) D_{r,0}^{\alpha_1,\alpha_2}(\varepsilon) D_{a,0}^{\alpha_1,\alpha_2}(\omega - \varepsilon). \quad (3.49)$$

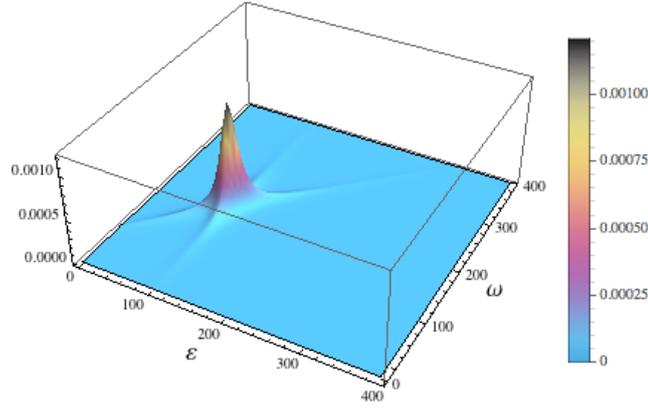


Рисунок 3.7: Схематичное изображение структуры подынтегрального выражения  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\omega)$  (3.54), где ширины всех плотностей состояний взяты равными 10 meV.

Записываем в виде уравнения Дайсона

$$D_h^{\alpha\alpha'}(\omega) = D_{h,0}^{\alpha\alpha'}(\omega) + \sum_{\alpha_1, \alpha_2} D_{h,0}^{\alpha, \alpha_1}(\omega) \Pi^{\alpha_1, \alpha_2}(\omega) D_{h,0}^{\alpha_2, \alpha'}(\omega). \quad (3.50)$$

где поляризационный оператор  $\Pi^{\alpha_1, \alpha_2}(\omega)$  выражается следующим образом

$$\Pi^{\alpha_1, \alpha_2}(\omega) = i(2\pi)^{-1} \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int d\varepsilon D_{r,0}^{\alpha_1, \alpha_2}(\varepsilon) D_{a,0}^{\alpha_1, \alpha_2}(\omega - \varepsilon). \quad (3.51)$$

Подставляя равновесные выражения для фоновых функций Грина, получим

$$\Pi^{-+}(\omega) = i(2\pi)^{-1} (-2i\pi)^2 \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int d\varepsilon \left(1 + n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) \left(1 + n_{\text{ph}}^{(a)}(\omega - \varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\omega - \varepsilon), \quad (3.52)$$

$$\Pi^{+-}(\omega) = i(2\pi)^{-1} (-2i\pi)^2 \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int d\varepsilon n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) n_{\text{ph}}^{(a)}(\omega - \varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\omega - \varepsilon). \quad (3.53)$$

Скорость релаксации фононов можно записать в виде  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\omega) = \Im(\Pi^{+-}(\omega) - \Pi^{-+}(\omega))$ ,

$$\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\omega) = \Im i(2\pi) \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \int d\varepsilon \left(1 + n_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) + n_{\text{ph}}^{(a)}(\omega - \varepsilon)\right) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\varepsilon) \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\omega - \varepsilon). \quad (3.54)$$

Схематично структура подынтегрального выражения (3.54) изображена на рис. 3.7. Максимум скорости релаксации приходится на значение  $\omega = \Omega_r + \Omega_a$ . Так как ширина пика примерно равна 1 meV, то можем считать, что в других точках поправка за счет ангармонизма равна нулю. В этой точке  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\omega)$  оказывается равной

$$\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_r + \Omega_a) = (2\pi) \mathcal{K}_{h,r,a}^2 \left(1 + n_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_r) + n_{\text{ph}}^{(a)}(\Omega_a)\right) (\pi)^{-1} \frac{1}{\gamma_{\text{ph}}^{(r)} + \gamma_{\text{ph}}^{(a)}}. \quad (3.55)$$

Для оценки величины  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_r + \Omega_a)$  будем считать, что числа заполнения фононов малы  $n_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_r) \sim n_{\text{ph}}^{(a)}(\Omega_a) \ll 1$ .

$$\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_r + \Omega_a) = 2\mathcal{K}_{h,r,a}^2 \frac{1}{\gamma_{\text{ph}}^{(r)} + \gamma_{\text{ph}}^{(a)}}. \quad (3.56)$$

Используя значения  $\mathcal{K}_{h,r,a}^2 = 32 \text{ meV}$ ,  $\gamma_{\text{ph}}^{(a)} \sim \gamma_{\text{ph}}^{(r)} = 1/0.7 \text{ ps}^{-1}$ , получим  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_r + \Omega_a) \approx 1 \text{ eV}$ . Скорость релаксации высокочастотных фононов на резонансной частоте  $\Omega_r + \Omega_a$  в  $10^3$  раз больше скорости релаксации высокочастотных фононов на собственной частоте  $\gamma_{\text{ph}}^{(h)} \approx 1 \text{ meV}$ .

Кроме того, убедимся в том, что поправка на собственной частоте высокочастотной моды действительно мала по сравнению со скоростью релаксации за счет рождения электрон-дырочных пар.

$$\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_h) = 2\mathcal{K}_{h,r,a}^2 \frac{\gamma^{(r)}(\Omega_h - \Omega_a) + \gamma^{(a)}(\Omega_h - \Omega_r)}{(\Omega_h - \Omega_r - \Omega_a)^2}. \quad (3.57)$$

Используя значения для  $\gamma^{(a)}(\Omega_h - \Omega_r) \sim \gamma^{(r)}(\Omega_h - \Omega_a) \approx 1 \text{ meV}$ ,  $\Omega_h = 358 \text{ meV}$ ,  $\Omega_r \sim \Omega_a = 78 \text{ meV}$ ,  $\mathcal{K}_{h,r,a}^2 = 32 \text{ meV}$ , получим оценку в  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_h) \approx 0.04 \text{ meV}$ , что много меньше, чем  $\gamma_{\text{ph}}^{(h)} \approx 1 \text{ meV}$ .

Таким образом мы показали, что поправка к скорости релаксации высокочастотных фононов имеет сильную поправку на резонансной частоте  $\gamma_{\text{anh}}^{(h)}(\Omega_r + \Omega_a)$  и может быть оценена величиной  $1 \text{ eV}$ , при этом поправка к скорости релаксации высокочастотных фононов за счет ангармонизма является несущественной по сравнению с основным механизмом релаксации фононов с образованием пары электрон-дырка. Следовательно,  $n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r) = \Gamma_{\text{iet}}(\Omega_a + \Omega_r, V)(2\gamma^{(h)}(\Omega_a + \Omega_r))^{-1} \ll n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h)$ .

Таким образом, мы получаем итоговое выражение для интегральной скорости генерации фононов за счет ангармоничной связи между колебательными модами адсорбированной молекулы

$$\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V) = 4\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h) \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_r). \quad (3.58)$$

$$\Gamma_{\text{iet},2}(\Omega_r, V) = 2\pi\mathcal{K}_{h,r,a}^2 n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h) \left( \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_a) + \rho_{\text{ph}}^{(a)}(\Omega_h - \Omega_r) \right). \quad (3.59)$$

### 3.4 Процесс надбарьерного возбуждения колебательной моды реакции

Полученные в главе 3.3 скорости возбуждения фононов за счет ангармонических процессов позволяют нам рассчитать вероятность надбарьерного возбуждения колебательной моды реакции. Схематично потенциал моды реакции изображен на рисунке 3.8. В главе 3.1 была приведена оценка для высоты барьера  $\varepsilon_B$  из данных DFT расчетов значение получалось сильно зависящим от размера поверхности меди, которая учитывалась в расчетах. Для поверхности меди  $\text{Cu}(4 \times 4 \times 4)$   $\varepsilon \sim 350 \text{ мэВ}$ ,

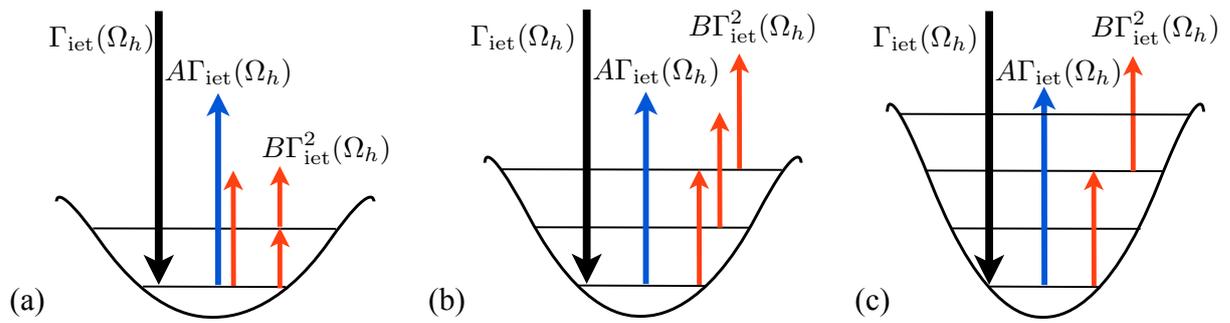


Рисунок 3.8: Схематическое изображение различных случаев преодоления активационного барьера: (а) потенциальный барьер  $\varepsilon_B < 2\Omega_r$ ; (б) потенциальный барьер  $2\Omega_r < \varepsilon_B < 3\Omega_r$ ; (в) потенциальный барьер  $3\Omega_r < \varepsilon_B$ .

для  $\text{Cu}(5 \times 5 \times 5)$  -  $\varepsilon = 100$  мэВ. Согласно экспериментальным данным по измерению активационного барьера [77] его высота составляет  $\varepsilon_B = 169 \pm 3$  мэВ для молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\varepsilon_B = 168 \pm 4$  мэВ для молекулы  $\text{C}_2\text{D}_2$ . Также существует неопределенность в данных для частоты моды асимметричного вращения. Согласно данным DFT расчета из главы 3.1  $\Omega_r = 100(78)$  мэВ, в то время как согласно экспериментальным данным  $\Omega_r = 78(64)$  мэВ.

Поэтому необходимо рассмотреть три возможных случая соотношения высоты барьера  $\varepsilon_B$  и величины энергии колебательной моды реакции  $\Omega_r$ . (i) Высота барьера меньше двух квантов колебания моды реакции  $\varepsilon_B < 2\Omega_r$ , такой потенциальный барьер будем называть низким; (ii) активационный барьер высотой от двух до трех квантов  $2\Omega_r < \varepsilon_B < 3\Omega_r$  назовем промежуточным; (ii) активационный барьер высотой более трех квантов  $3\Omega_r < \varepsilon_B$  будем называть высоким. Процессы надбарьерного возбуждения для трех вариантов будут различными.

Кроме того, необходимо рассмотреть и другой механизм надбарьерного возбуждения колебательной моды вращения, не связанный с ангармонизмом. Начнем с обсуждения такого процесса.

### 3.4.1 Процесс прямого надбарьерного возбуждения колебательной моды вращения

Рассмотрим соотношение между энергиями колебательных мод  $\Omega_r$ ,  $\Omega_h$  и высотой барьера  $\varepsilon_B$  (см. также рис. 3.8). Энергия колебательной моды  $\Omega_r$  больше высоты барьера колебательной моды реакции  $\varepsilon_B$ , что может приводить к прямому возбуждению колебательной моды реакции в непрерывный спектр. Мы обсуждали такой процесс возбуждения колебательных мод в параграфе 1.8. Такой процесс рассмотрен в теоретических работах [9, 78]. В этом случае скорость активации вращения молекулы пропорциональна скорости возбуждения высокочастотных квантов за счет неупругого рассеяния электронов на адсорбате

$$R_A(V) = A\Gamma_{\text{iet}}(\Omega_r, V), \quad (3.60)$$

где  $A$  — некоторый коэффициент пропорциональности.

### 3.4.2 Случай низкого активационного барьера

Рассчитаем скорость процесса надбарьерного возбуждения для случая высокого потенциального барьера  $\Omega_r < \varepsilon_B < 2\Omega_r$ . В этом случае простой некогерентный процесс является доминирующим [63]. Скорость релаксации колебательной системы определяется равна скорости рождения электрон-дырочных пар в системе  $\gamma_{\text{eh}}^{(r)}$ . Таким образом кинетическое уравнение Паули записывается в виде

$$\frac{dP_m}{dt} = (m+1)\gamma_{\text{eh}}^{(r)}P_{m+1} + m\Gamma_{\text{iet},2}(\Omega_r, V)P_{m-1} - \left[ m\gamma_{\text{eh}}^{(r)} + (m+1)\Gamma_{\text{iet},2}(\Omega_r, V) \right] P_m. \quad (3.61)$$

Стационарное решение (в единицах  $P_0$ ) для потенциала с одним колебательным состоянием  $m=1$  записывается в виде  $P_0 = 1$ ,  $P_1 = \Gamma_{\text{iet},2}(\Omega_r, V) \left( \gamma_{\text{eh}}^{(r)} \right)^{-1} P_0 \ll P_0$ .

Скорость активации  $R_B(V)$  определяется как вероятность покинуть потенциальную яму колебательной моды реакции, и в наших обозначениях равна скорости возбуждения состояния с одним квантом колебаний

$$R_B^{(1)}(V) = 2\Gamma_{\text{iet},2}^2(\Omega_r, V) \left( \gamma_{\text{eh}}^{(r)} \right)^{-1}. \quad (3.62)$$

Подставляя выражения для скорости возбуждения колебательных квантов, ответственных за вращение молекулы ацетилена, (3.58) и (3.59) в выражении (3.62) и используя выражения для чисел заполнения высокочастотной моды растяжения C–H связи  $n_{\text{ph}}^{(h)}(\Omega_h) = \Gamma_{\text{iet}}(\Omega_h, V) \left( 2\gamma_{\text{eh}}^{(h)} \right)^{-1}$ , мы получаем коэффициент пропорциональности  $B^{(1)}$  между скоростью возбуждения высокочастотных квантов колебаний и скоростью активации реакции  $R_B^{(1)}(V) = B^{(1)}\Gamma_{\text{iet},2}(\Omega_h, V)$ ,

$$B^{(1)} = 2\pi^2 \mathcal{K}_{h,r,i}^4 (1-\zeta)^2 \frac{1}{\left( \gamma_{\text{eh}}^{(h)} \right)^2 \gamma_{\text{eh}}^{(r)}} \left( \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_i) + \rho_{\text{ph}}^{(i)}(\Omega_h - \Omega_r) \right)^2, \quad (3.63)$$

где  $h$ ,  $r$ , и  $i$  соответствуют колебательным модам № 2, 6 и 7.

Более того, в рассматриваемом случае низкого активационного барьера  $\Omega_r < \varepsilon_B < 2\Omega_r$  процесс одновременного рождения пары колебательных квантов координаты реакции дает вклад в линейную часть вероятности вращения молекулы  $R_A(V) \approx \Gamma_{\text{iet},1}$ . Коэффициент пропорциональности  $A$  записывается в этом случае как

$$A^{(1)} = 4\pi \mathcal{K}_{h,r,r}^2 \zeta \tau^{(h)} \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_r), \quad (3.64)$$

где  $h$  и  $r$  соответствуют колебательным модам № 1 and 6.

### 3.4.3 Случай промежуточного активационного барьера

При промежуточной высоте активационного барьера  $2\Omega_r < \varepsilon_B < 3\Omega_r$  доминирующим процессом возбуждения колебательного кванта вращения является процесс двухфононного распада высокочастотного колебательного кванта за счет ангармоничной связи между ними. Скорость возбуждения в данном случае  $\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V)$  определяется по формуле (3.59), а скорость релаксации определяется процессом рождения электрон-дырочных пар  $\gamma_{\text{eh}}^{(r)}$ . В таком случае, согласно работе [63], кинетическое уравнение Паули записывается следующим образом

$$\frac{dP_m}{dt} = (m+1)\gamma_{\text{eh}}^{(r)}P_{m+1} + m(m-1)\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V)P_{m-2} - \left[ m\gamma_{\text{eh}}^{(r)} + (m+2)(m+1)\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V) \right] P_m. \quad (3.65)$$

Стационарное решение (в единицах  $P_0$ ) для состояний с  $m = 0, 1, 2$  квантами возбуждений колебательной моды реакции приобретает вид  $P_0 = 1$ ,  $P_1 = 2\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V) \left( \gamma_{\text{eh}}^{(r)} \right)^{-1} P_0 \ll P_0$  и

$$P_2 = \frac{\left( \gamma_{\text{eh}}^{(r)} + 6\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V) \right)}{2\gamma_{\text{eh}}^{(r)}} P_1 \approx \frac{\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V)}{\gamma_{\text{eh}}^{(r)}} P_0. \quad (3.66)$$

Скорость реакции  $R_B(V)$  в данном случае определяется двумя вкладками. Первый вклад равен скорости возбуждения системы из состояния с одним колебательным квантом  $6\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V)P_1$ . Второй вклад равен скорости возбуждения из состояния с двумя колебательными квантами  $12\Gamma_{\text{iet},1}(\Omega_r, V)P_2$ . Суммируя оба вклада, получим следующее выражение для полной скорости активации в случае промежуточной высоты потенциального барьера

$$R_B^{(2)}(V) = 24\Gamma_{\text{iet},1}^2(\Omega_r, V) \left( \gamma_{\text{eh}}^{(r)} \right)^{-1}. \quad (3.67)$$

По аналогии с промежуточным случаем, аналитическое выражения для коэффициента пропорциональности  $B^{(2)}$  между скоростью активации  $R_B^{(2)}(V)$  и скоростью генерации фононов высокочастотной колебательной моды  $\Gamma_{\text{iet},1}^2(\Omega_h, V)$  записывается в виде

$$B^{(2)} = 48\pi^2 \mathcal{K}_{h,r,r}^4 \zeta^2 \frac{\left( \rho_{\text{ph}}^{(r)}(\Omega_h - \Omega_r) \right)^2}{\left( \gamma_{\text{eh}}^{(h)} \right)^2 \gamma_{\text{eh}}^{(r)}}, \quad (3.68)$$

где индексы  $h$  и  $r$  соответствуют колебательным модам № 1 и 6.

### 3.4.4 Случай высокого активационного барьера

В случае высокого активационного барьера, когда более трех колебательных квантов укладывается в потенциальной яме,  $3\Omega_r < \varepsilon_B < 4\Omega_r$ , кинетическое уравнение Паули аналогично предыдущему случаю. Но скорость реакции будет определяться только

скоростью возбуждения из состояния с двумя колебательными квантами

$$R_B^{(3)}(V) = 12\Gamma_{\text{iet},2}^2(\Omega_r, V) \left( \gamma_{\text{eh}}^{(r)} \right)^{-1}. \quad (3.69)$$

Коэффициент пропорциональности  $B^{(3)}$  между скоростью реакции  $R_B^{(3)}(V)$  и скоростью возбуждения высокочастотной колебательной моды  $\Gamma_{\text{iet},1}^2(\Omega_h, V)$  в два раза меньше коэффициента (3.68), полученного в случае средней высоты активационного барьера

$$B^{(3)} = \frac{1}{2}B^{(2)}. \quad (3.70)$$

### 3.5 Сравнение аналитического расчета с экспериментальными данными: вращение $\text{C}_2\text{H}_2$ на $\text{Cu}(001)$

В части 3.4 было показано, что для всех рассмотренных случаев скорость преодоления активационного барьера за счет рождения пары квантов является квадратичной функцией скорости возбуждения высокочастотных колебательных квантов. Отличие случаев низкого, промежуточного и высокого активационных барьеров состоит в различных выражениях для коэффициента пропорциональности

$$R_B(V) = B\Gamma_{\text{iet}}^2(\Omega_h, V). \quad (3.71)$$

Наша основная гипотеза [34] состоит в том, что полная скорость активации вращения молекулы ацетилена состоит из двух вкладов, линейного (3.60) и квадратичного (3.71),

$$R(I, V) = A\Gamma_{\text{iet}} + B\Gamma_{\text{iet}}^2. \quad (3.72)$$

Для того чтобы определить соответствие данной формулы экспериментальным данным работы [8], необходимо было определить параметры модели для описания экспериментальных условий. В частности, были использованы точные выражения для величины полного тока  $I(V)$ , полученные с помощью диаграммой техники (2.35) и скорость генерации высокочастотных фононов (2.21) (см. также [47]). Параметры задачи  $\varepsilon_a(0)$ ,  $\Delta_s$ ,  $\Delta_t$  выбирались таким образом, чтобы при температуре в 8 К величина туннельного тока  $I(V)$  и отношение скорости генерации фононов (неупругой компоненты туннельного тока) к величине полного тока  $\sigma_{in}/\sigma_0$  полностью совпадали со значениями в эксперименте, а время жизни фононов высокочастотной колебательной моды  $\gamma_{eh}^{(h)}$  соответствовало данным расчета методом функционала плотности для данной высокочастотной моды. Кроме того известно, что результаты расчета слабо зависят от положения орбитали молекулы  $\varepsilon_a(0)$  в том случае, если энергетически орбиталь находится далеко от энергии Ферми  $\varepsilon_F$  системы  $\mu_s - \varepsilon_a(0) \ll \Gamma_s + \Gamma_t$ . Поэтому значение  $\varepsilon_a(0)$

было зафиксировано равным 2 эВ. Это соответствует данным по измерению величины неупругого тока через адсорбированную молекулу ацетилена на меди при приложении напряжения различных полярностей [79].

Затем, используя выше обозначенные параметры, рассчитывалась зависимость скорости генерации высокочастотных фононов  $\Gamma_{\text{iet}}$  от напряжения и величины туннельного тока. Используя величину  $\Gamma_{\text{iet}}$ , определялись коэффициенты пропорциональности  $A$  и  $B$  при помощи аппроксимации зависимости скорости вращения от величины напряжения смещения [8]. Фиксируя таким образом два параметра  $A$  и  $B$ , и независимо вычисляя скорость вращения ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  как функцию туннельного тока, удалось полностью воспроизвести зависимости скорости вращения при различных величинах напряжения на туннельном контакте.

Таким образом мы убедились, что скорость активации вращения молекулы ацетилена действительно состоит из двух различных вкладов. Для изучения деталей активационного процесса за счет ангармоничной связи между колебательными модами коэффициент пропорциональности  $B$  может быть вычислен по формулам, полученным в предыдущих параграфах. В частности рассматривались различные пути активационного процесса для их сравнения с величиной, полученной непосредственно из фита экспериментальных данных. Такое сравнение позволяет определить доминирующий вклад. В следующих двух параграфах приводится детальное обсуждение параметров, аналитических выражений для коэффициента  $B$  и наиболее вероятных путей активации вращения для двух изотопологов ацетилена.

### 3.5.1 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Cu}(001)$

Рассмотрим случай ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  на  $\text{Cu}(001)$ . Фиксируя значение туннельного тока  $I = 40$  нА и отношение скорости генерации фононов к величине полного тока  $\sigma_{\text{in}}/\sigma \approx 0.1$ , мы получаем следующие параметры гибридизации молекулярной орбитали с СТМ контактами:  $\Delta_s = 250$  мэВ,  $\Delta_t = 9.6$  мэВ. Основная высокочастотная мода, мода растяжения С–Н связи, согласно данным расчета методом функционала плотности имеет энергию  $\Omega_h = 358$  мэВ и время жизни  $\tau_{\text{ph}} = 1$  пс ( $\gamma_{\text{eh}} = 1$  пс<sup>-1</sup>).

Используя вышеприведенные параметры, рассчитывались неупругая и упругая компоненты туннельного тока как функции напряжения. Это позволило получить функциональную зависимость скорости вращения молекулы, и определить коэффициенты равными  $A = 3 \times 10^{-6}$  и  $B = 7 \times 10^{-16} \text{ s}^{-1}$ . На рисунке 3.9 изображены результаты экспериментального измерения [8] и теоретическая зависимость скорости вращения ацетилена как функция напряжения при фиксированном полном туннельном токе  $I = 40$  нА. Затем, используя те же параметры, была получена зависимость скорости вращения ацетилена от величины полного туннельного тока при различных фиксированных значениях напряжения. Эта зависимость приведена на рисунке 3.10(а). При построении зависимости скорости вращения ацетилена от величины полного туннельного тока производилась подстройка величины гибридизации между молекулярной орбиталью и

иглой СТМ  $\Delta_t$ , как показано на графике 3.10(с). Это полностью соответствует тому, как в эксперименте производится изменение величины туннельного тока — за счет перемещения иглы СТМ относительно молекулы в вертикальном направлении.

Одним из важных результатов данного теоретического описания является идентификация физических процессов, приводящих к наличию смены между двумя режимами преодоления активационного барьера вращательного движения молекулы на поверхности твердого тела. Из разделения скорости вращения на парциальные процессы

$$R(I, V) = A\Gamma_{\text{iet}} + B\Gamma_{\text{iet}}^2. \quad (3.73)$$

Ясно, что первое слагаемое соответствует линейному одно- электронному процессу, в то время как второе отвечает за нелинейный двух-электронный процесс. Рассмотрим зависимость скорости вращения молекулы от туннельного тока 3.10(а). При малых значениях туннельного тока доминирующим вкладом является одноэлектронный процесс, при больших значениях туннельного тока, наоборот, доминирует двухэлектронный процесс. С увеличением напряжения кроссовер смещается в сторону более низких значений туннельного тока. При фиксированных значениях напряжения в 400, 450, 500 и 600 мэВ переход от одно- к двухэлектронному процессу происходит при величинах тока равных  $I = 60, 40, 25$  и  $15$  нА соответственно. Если же рассмотреть зависимость скорости вращения молекулы при фиксированном токе как функцию напряжения (рисунок 3.9), то видно что при низких напряжениях доминирующим является одноэлектронный процесс, а при больших напряжениях двухэлектронный. При фиксированном токе  $I = 40$  нА смена линейного режима на нелинейный происходит при величине напряжения  $U \approx 450$  мэВ.

Как было обсуждено в предыдущих параграфах, существуют два возможных варианта возбуждения колебательной моды, ответственной за вращение молекулы ацетилена. Приведем расчет коэффициента  $B$ , используя параметры приведенные выше и коэффициентов ангармонизма  $\mathcal{K}_{\nu, \nu', \nu''}$ .

### Оценка линейного и нелинейного вкладов при низком активационном барьере.

В случае низкоэнергетического барьера  $\Omega_r < \varepsilon < 2\Omega_r$  выражение для коэффициента  $B$  дается уравнением (3.63). Полный набор параметров, использованный для оценки  $B^{(1)}$  и  $A^{(1)}$  для  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{Cu}(001)$  составляет  $\mathcal{K}_{h,r,i} \approx 30$  мэВ,  $\gamma^{(a)} = 0.2$  пс $^{-1}$ ,  $\gamma^{(h)} = 0.7$  пс $^{-1}$ ,  $\gamma_r = 0.7$  пс $^{-1}$ ,  $\Delta = \Omega_h - \Omega_r - \Omega_i \approx 202$  мэВ ( $\Omega_i \approx \Omega_r$ ). Подставляя значения в формулу (3.63), получаем величину коэффициента  $B^{(1)} = 3 \times 10^{-15}$  с, что по порядку величины соответствует значению  $B = 7 \times 10^{-16}$  с, полученного из аппроксимации экспериментальных данных.

Кроме того, в этом случае процесс с рождением двух колебательных квантов моды вращения дает вклад в линейный процесс. Оценка коэффициента  $A$  дается формулой (3.64). Используя тот же набор параметров, величина этого коэффициента составляет  $A^{(2)} = 6 \times 10^{-3}$ , что на три порядка больше, чем значение  $A$ , полученное из

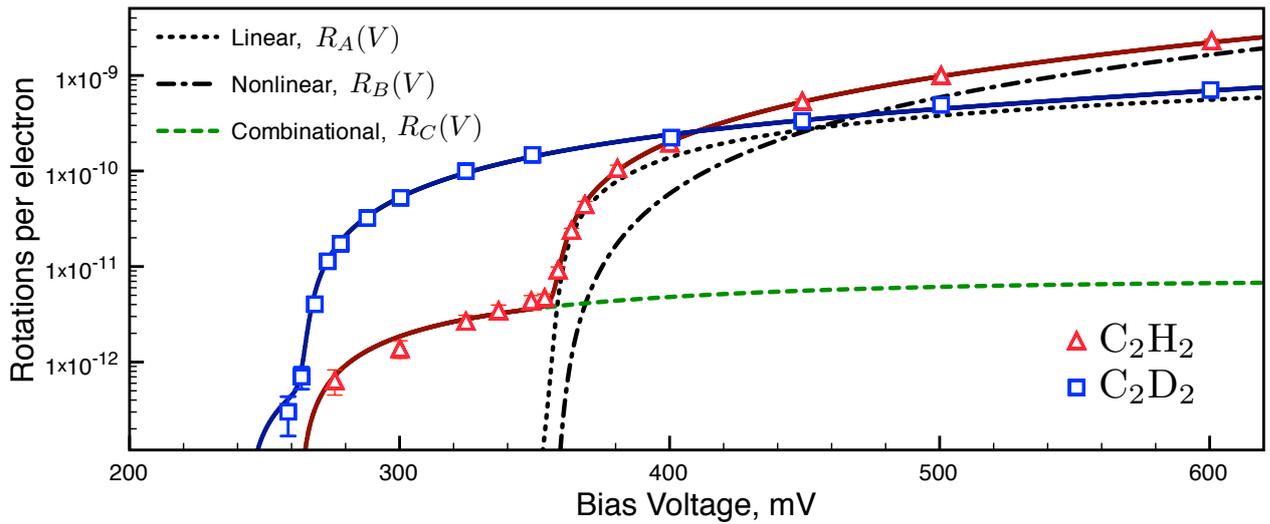


Рисунок 3.9: Отношение скорости вращения к скорости туннелирования  $Y$  как функция напряжения для двух изотопологов ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ . Символы соответствуют экспериментальным данным из работы [8]. Парциальные вклады процессов  $R_A(V)$ ,  $R_B(V)$  и  $R_C(V)$  (будет обсужден в следующей главе) в скорость вращения молекулы ацетилена  $C_2H_2$  показаны штрихованной, штрих-пунктирной и пунктирной линиями соответственно. Сплошные линии соответствуют сумме всех парциальных вкладов.

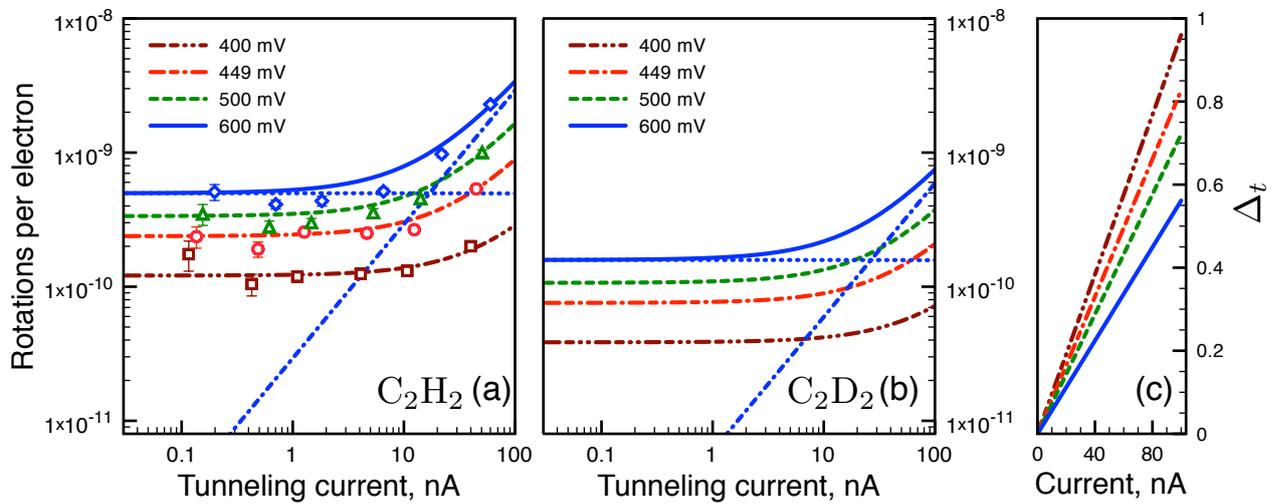


Рисунок 3.10: (a)-(b) Отношения скорости вращения к скорости туннелирования  $Y$  как функция туннельного тока для двух изотопологов ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ . Линии, результат аналитического расчета, соответствуют различным напряжениям:  $V = 400, 449, 500, 600$  мВ. Тонкие штрих-пунктирные линии показывают вклад от линейного  $R_A(I)$  и нелинейного  $R_B(I)$  парциальных процессов в суммарную скорость вращения молекулы при напряжении  $V = 600$  мВ. Точки на панели (a) соответствуют экспериментальным данным из работы [8]. На панели (c) представлена зависимость величины гибридизации молекулярной орбитали со степенями свободы иглы туннельного микроскопа  $\Delta_t$  от туннельного тока про различных напряжениях.

аппроксимации экспериментальных данных. Это однозначно указывает на то, что такой процесс маловероятен.

Таким образом, реакция активации вращения молекулы ацетилена  $C_2H_2$  не описывается процессами, предложенными в случае низкоэнергетического активационного барьера  $\Omega_r < \varepsilon_B < 2\Omega_r$ , и должен быть рассмотрен другой случай промежуточного активационного барьера.

**Оценка нелинейного вклада при промежуточном активационном барьере.** В другом случае промежуточного вращательного барьера  $2\Omega_r < \varepsilon_B < 3\Omega_r$  процессы, возникающие от ангармоничного взаимодействия между колебательными модами, дают вклад только в нелинейный процесс активации вращения молекулы ацетилена. Оценка коэффициента  $B$  дается уравнением (3.68). Используя параметры  $\mathcal{K}_{h,r,r} \approx 30$  мэВ,  $\gamma_{ph}^{(h)} = \gamma^{(1)} = 1$  пс<sup>-1</sup>,  $\gamma^{(r)} = 0.7$  пс<sup>-1</sup>,  $\Delta = \Omega_h - 2\Omega_r \approx 202$  мэВ, получим, что величина коэффициента  $B$  составляет  $B^{(2)} \approx 2 \times 10^{-15}$ . Такая оценка соответствует по порядку величины экспериментальному значению  $B = 7 \times 10^{-16}$  с.

Оценка коэффициента  $B$  для случая промежуточного активационного барьера позволяет сделать вывод, что именно такой случай наиболее соответствует описываемой физической реализации [8].

### 3.5.2 $C_2D_2/Cu(001)$

Теперь рассмотрим случай дейтерированного ацетилена  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ . Как и в предыдущем случае, мы фиксируем значение туннельного тока  $I = 40$  нА, и отношение скорости генерации фононов к величине полного тока  $\sigma_{in}/\sigma \approx 0.08$ . Это соответствует следующим параметрам гибридизации между молекулярной орбиталью и контактами:  $\Delta_s = 250$  мэВ,  $\Delta_t = 14$  мэВ. Основная высокочастотная колебательная мода дейтерированного ацетилена, мода растяжения C–D связи, согласно расчету методом функционала плотности имеет энергию  $\Omega_h = 265$  мэВ и время жизни  $\tau_{ph} = 3.3$  пс ( $\gamma_{eh} = 0.35$  пс<sup>-1</sup>).

Коэффициенты пропорциональности для линейного и нелинейного процессов равны  $A = 8 \cdot 10^{-7}$ ,  $B = 2 \cdot 10^{-16}$  с. Зависимости парциальных вкладов  $R_A(V)$  и  $R_B(V)$  показаны на рисунке 3.11. Кроме того, используя коэффициенты  $A$  и  $B$ , были определены зависимости скорости активации вращения молекулы  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$  при различных напряжениях. Зависимости представлены на рисунке 3.10(b). Как и в случае молекулы  $C_2H_2$ , зависимость от туннельного тока была получена за счет изменения параметра гибридизации между молекулярной орбиталью и СТМ контактом  $\Delta_t$ , как показано на рисунке 3.9(c). В экспериментальной работе [8] и в других работах такая зависимость не была измерена, поэтому нет возможности сравнить результат теоретического расчета с полученным в эксперименте. Но в то же время основная особенность скорости активации вращения изотопологов ацетилена – кроссовер от одно- к двух-электронному процессу – хорошо различим для двух изотопологов.

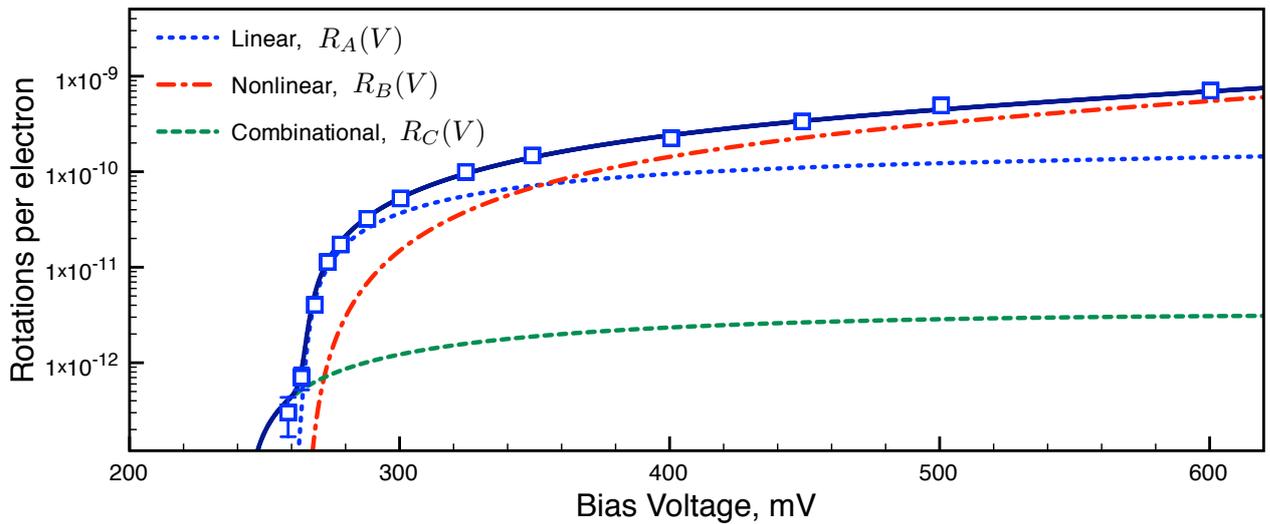


Рисунок 3.11: Зависимость отношения скорости вращения молекулы  $C_2D_2$  к скорости туннелирования  $Y$  как функция напряжения. Символы соответствуют экспериментальным данным из работы [8]. Парциальные вклады процессов  $R_A(V)$ ,  $R_B(V)$  и  $R_C(V)$  (будет обсужден в следующей главе) в скорость вращения молекулы ацетилена  $C_2H_2$  показаны штрихованной, штрих-пунктирной и пунктирной линиями соответственно. Сплошные линии соответствуют сумме всех парциальных вкладов.

**Оценка нелинейного вклада.** Теперь оценим коэффициент  $B$ , исходя из аналитических формул полученных в предыдущем параграфе. Так как энергия моды асимметричного вращения для дейтерированного ацетилена  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$  не была определена экспериментально, то мы рассматриваем два возможных случая активации вращения: при промежуточном и высоком активационном барьере. Для случая промежуточного активационного барьера для расчета коэффициента  $B$  используется формула 3.68, а для случая высокого активационного барьера - формула 3.70. Получившиеся величины коэффициентов равны  $B^{(2)} = 1 \cdot 10^{-15}$  с и  $B^{(3)} = 5 \cdot 10^{-16}$  с соответственно. Использовался следующий набор параметров для данного расчета коэффициентов:  $\mathcal{K}_{h,r,r} = 15$  мэВ,  $\Omega_h - 2\Omega_r \approx 166$  мэВ,  $\gamma_{eh}^{(r)} = 0.26$  пс $^{-1}$ ,  $\gamma_{eh}^{(h)} = 0.35$  пс $^{-1}$ ,  $\zeta = \mathcal{T}^{(1)}/(\mathcal{T}^{(1)} + \mathcal{T}^{(2)}) = 0.2$ . Сравнивая значения с величиной коэффициента  $B$ , полученного по аппроксимации экспериментальных данных  $B_{fit} = 2 \cdot 10^{-16}$  с, мы получаем, что оценка для коэффициента  $B$  примерно в 2.5-5 раз больше. Такое согласие с экспериментально определенной величиной для обоих сценариев считаем удовлетворительной, учитывая упрощения, принятые для оценки величины коэффициента ангармонизма.

### 3.6 Выводы к главе

В данной главе на примере единичной молекулы ацетилена  $C_2H_2$  и ее изотополога  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$  было рассмотрено влияние взаимодействия между

колебательными модами молекулы на процесс управления активацией вращения такой молекулы в СТМ контакте. Были получены следующие результаты:

1. При помощи диаграммной техники для нестационарных систем (техники Келдыша) получены аналитические выражения скоростей генерации колебательных мод адсорбатов за счет ангармоничной связи с колебательными модами, возбуждаемыми напрямую неупругим туннельным током. Произведена оценка для скоростей генерации и релаксации фононов для конкретной экспериментальной реализации изотопологов ацетилена  $C_2H_2/C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ .
2. Предложена методика качественной оценки коэффициентов ангармонизма между колебательными модами адсорбатов. На основе экспериментальных [8] и данных расчетов *ab-initio* произведена оценка коэффициентов ангармонизма для упрощенной модели ацетилена на поверхности  $Cu(001)$ .
3. На основе данных расчета коэффициентов ангармонизма идентифицирована мода-прекурсор вращения молекулы ацетилена на поверхности меди(001), которая является модой реакции, регистрируемой в эксперименте [8] — мода асимметричного вращения.
4. Произведено исследование возможных сценариев процесса управления единичной молекулой  $C_2H_2/C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ , в зависимости от соотношения энергии активационного барьера и энергии колебательной моды реакции.
5. Предложено частичное разделение скорости реакции молекулы на частичные процессы, соответствующие разным механизмам преодоления активационного барьера.
6. Установлено, что для ацетилена  $C_2H_2$  на поверхности  $Cu(001)$  при увеличении напряжения выше  $U \approx 400$  мэВ при туннельном токе  $I = 40$  нА происходит переход от одно- к двух-электронному процессу возбуждения колебательной моды реакции. Кроме того, при фиксированных значениях напряжения в 400, 450, 500 и 600 мэВ переход от одно- к двух-электронному процессу происходит при величинах тока, равных  $I = 60, 40, 25$  и  $15$  нА соответственно.

## Глава 4

# Одноэлектронный комбинационный процесс возбуждения колебательных мод адсорбата

Данная глава диссертационной работы посвящена теоретическому описанию процесса одноэлектронного комбинационного возбуждения колебательных мод адсорбата. Комбинационный процесс в ряде случаев играет существенную роль в управлении единичными молекулами и атомами на поверхности твердого тела.

Впервые комбинационный процесс был предложен в работе группы Карины Моргерштерн (К. Morgenstern) [14] по изомеризации молекулы хлорнитробензола на поверхности Cu(111). Однако последовательного теоретического описания процесса комбинационного возбуждения колебательных мод адсорбата неупруго туннелирующими электронами ранее предложено не было.

В эксперименте такой процесс может быть идентифицирован по зависимостям частоты исследуемой реакции (или перемещения) адсорбата от напряжения смещения. Как мы уже видели в предыдущих главах, обычно скорость процесса имеет пороговую зависимость от напряжения, с порогом, соответствующим энергии некоторой колебательной моды. Известен ряд экспериментов, в которых порог реакции нельзя сопоставить ни одной из колебательных мод адсорбированной молекулы, но энергия порога, при этом, может соответствовать суммарной энергии нескольких колебательных мод. В простейшем случае это сумма двух колебательных квантов. В таком случае разумно предположить, что доминирующий вклад в возбуждение колебательных мод адсорбата вносит комбинационный процесс неупругого туннелирования электронов. Схематически он изображен с помощью диаграммной техники на рисунке 4.1.

Эксперименты по изомеризации органических молекул туннельным током [14, 15, 46], - не единственные, где такой процесс является доминирующим. Недавно в эксперименте [80] процесс комбинационного возбуждения колебательных мод был предложен как один из вероятных механизмов смены киральности пропилена C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> туннельным током на поверхности Cu(211). Кроме того, в предыдущей главе 2 мы обсуждали особенности

поведения частоты поворота молекулы ацетилена  $C_2H_2$  на поверхности  $Cu(001)$  как функции напряжения. Было отмечено, что при напряжениях ниже главного порога  $\sim 350$  мВ [8], существует еще один порог частоты вращений, соответствующий напряжению 270 мВ. После анализа колебательных мод ацетилена  $C_2H_2/Cu(001)$  было определено, что низкоэнергетический порог частоты вращений не соответствует ни одной из колебательных мод адсорбата.

В данной главе будет теоретически описан процесс комбинационного возбуждения колебательных мод адсорбата неупруго туннелирующими электронами (см. параграф 4.1). В параграфе 4.2 будут обсуждены детали экспериментов по структурной изомеризации единичной молекулы хлорнитробензола [15, 46, 81]. А в последнем параграфе 4.3 будет приведено обсуждение низкоэнергетического порога частоты вращений изотопологов ацетилена на поверхности  $Cu(001)$  [8].

## 4.1 Элементарные процессы, приводящие к возбуждению пары когерентных фононов неупругим туннельным током

Для описания процесса неупругого туннелирования электронов в СТМ контакте, как и ранее, используем гамильтониан Ньунса-Андерсона [69]. Рассмотрим случай, когда энергия адсорбата  $\varepsilon_a$  зависит от нескольких нормальных координат (колебательных мод) адсорбата. Обсудим случай двух колебательных мод, обозначая смещения от положения равновесия в направлении соответствующих нормальных координат  $q_1$  и  $q_2$ . Разложим энергию адсорбата в ряд Тейлора в окрестности положения равновесия, тогда энергия как функция смещений  $q_1$  и  $q_2$  принимает вид

$$\varepsilon_a(q_1, q_2) = \varepsilon_a(0, 0) + \frac{\partial \varepsilon_a(0, 0)}{\partial q_1} q_1 + \frac{\partial \varepsilon_a(0, 0)}{\partial q_2} q_2 + \frac{\partial^2 \varepsilon_a(0, 0)}{2\partial q_1^2} q_1^2 + \frac{\partial^2 \varepsilon_a(0, 0)}{\partial q_1 \partial q_2} q_1 q_2 + \frac{\partial^2 \varepsilon_a(0, 0)}{2\partial q_2^2} q_2^2, \quad (4.1)$$

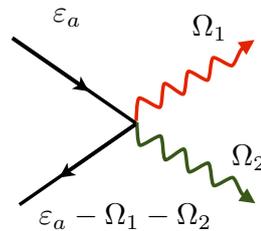


Рисунок 4.1: Схематическое изображение процесса неупругого туннелирования электрона с рождением пары фононов с частотой  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Сплошная линия соответствует пропагатору электрона, находящемуся на орбитали адсорбата; волнистые линии соответствуют пропагаторам фононов.

где  $\varepsilon_a(0, 0)$  равновесное значение энергии адсорбата,  $\chi_i = \frac{\partial \varepsilon_a(0, 0)}{\partial q_i}$  константа электрон-фононного взаимодействия первого порядка,  $\frac{\partial^2 \varepsilon_a(0, 0)}{2 \partial q_i \partial q_j} = \eta_{ij}$  константа электрон-фононного взаимодействия второго порядка.

Рассмотрим случай, при котором вклад второго порядка  $\eta_{ij}$  в процессы неупругого туннелирования является доминирующим. Для описания комбинационного процесса основным является вклад второго порядка от смешанной производной энергии по смещениям  $q_1$  и  $q_2$ , ограничимся рассмотрением только такого вклада. Выражение для энергии адсорбата, записанное через вторично квантованные операторы смещения  $q_i = b_i^\dagger + b_i$ , выглядит следующим образом

$$\varepsilon_a(q_1, q_2) = \varepsilon_a(0, 0) + \eta(b_1^\dagger + b_1)(b_2^\dagger + b_2), \quad (4.2)$$

где  $\eta \equiv 2\eta_{12} = 2\eta_{21}$ .

Воспользуемся диаграммной техникой для неравновесных процессов [47, 48] для расчета скорости генерации когерентных фононов. Запишем кинетическое уравнение для чисел заполнения фононов

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = \int [\Pi_i^{+-}(\omega) D_i^{-+}(\omega) - -\Pi_i^{-+}(\omega) D_i^{+-}(\omega)] \frac{d\omega}{2\pi}, \quad (4.3)$$

где  $i = 1, 2$  обозначает одну из колебательных мод фононов,  $N_i$  полное число фононов в моде  $i$ ,  $D_i^{\pm\mp}$  фононные функции Грина, а  $\Pi_i^{\pm\mp}$  фононный поляризационный оператор. Фононные функции Грина  $D_i^{\pm\mp}$  запишем в  $\tau$ -приближении

$$D_i^{-+}(\omega) = -2i\pi (1 + n_i(\omega)) \rho_{\text{ph}}^{(i)}, \quad (4.4)$$

$$D_i^{+-}(\omega) = -2i\pi n_i(\omega) \rho_{\text{ph}}^{(i)}, \quad (4.5)$$

где  $n_i(\omega)$  числа заполнения фононов моды  $i$  определены самосогласованным образом. Подставляя выражения для функций Грина  $D_i^{\pm\mp}(\omega)$  в кинетическое уравнение и переписывая его, получим

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = (-i) \int d\omega \rho_i(\omega) [\Pi_i^{+-}(\omega) - (\Pi_i^{-+}(\omega) - \Pi_i^{+-}(\omega)) n_i(\omega)]. \quad (4.6)$$

При низких температурах, таких что  $kT_B \ll \Omega_i$ , мы можем считать, что числа заполнения фононов можно представить в виде  $n_i(\omega) \approx \Gamma_{\text{in}}^{(i)}(\omega) \gamma_i^{-1}(\omega)$ . При получении этого выражения мы пренебрегли вкладом тепловых фононов.  $\Gamma_{\text{in}}^{(i)}$  и  $\gamma_i$  в выражении для чисел заполнения фононов являются спектральной скоростью генерации фононов и скоростью релаксации фононов. Подставляя  $n_i(\omega)$  в вышеуказанном виде в кинетическое уравнение, видим, что скорость генерации фононов можно записать в следующем виде,

$$\Gamma_{\text{in}}^{(i)}(\omega) = \Pi_i^{+-}(\omega). \quad (4.7)$$

Такое выражение мы уже обсуждали в главе 2 данной диссертационной работы.

Согласно диаграммному представлению, приведенному на рисунке 4.2, поляризационный оператор  $\Pi_{1(2)}^{+-}(\omega)$  во втором порядке теории возмущений по величине  $\eta$  записывается следующим образом,

$$\Pi_{1(2)}^{+-}(\omega) - i\eta^2 \int \frac{d\omega_{2(1)}}{2\pi} \frac{d\varepsilon}{2\pi} D_{2(1)}^{-+}(\omega_{2(1)}) G_a^{+-}(\varepsilon) G_a^{-+}(\varepsilon - \omega - \omega_{2(1)}), \quad (4.8)$$

где  $G_a(\varepsilon)$  функция Грина электронов адсорбата. Используя  $\tau$ -приближение для фононной функции Грина  $D_{2(1)}^{-+}(\omega_1)$  и считая числа заполнения фононов много меньше единицы  $n_{2(1)}(\omega_{2(1)}) \ll 1$ , получим аналитическое выражение поляризационного оператора в следующем виде

$$\Pi_{1(2)}^{+-}(\omega) = \eta^2 \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_a^{+-}(\varepsilon) G_a^{-+}(\varepsilon - \omega - \Omega_{2(1)}). \quad (4.9)$$

Следовательно, мы получили аналитическое выражение для функции генерации фононов при комбинационном процессе неупругого туннелирования электронов

$$\Gamma_{\text{in}}^{(1)}(\omega) = 2\pi\eta^2 \int n_a(\varepsilon - \omega - \Omega_2)(1 - n_a(\varepsilon))\rho_a(\varepsilon - \omega - \Omega_2)\rho_a(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (4.10)$$

Проанализируем данное выражение. Рассмотрим множитель  $n_a(\varepsilon - \Omega_{c,1} - \Omega_2)(1 - n_a(\varepsilon))$ , где  $n_a(\varepsilon)$  числа заполнения адсорбата подчиняющиеся балансному уравнению

$$n_a(\varepsilon) = \frac{\Delta_s n_s^F(\varepsilon) + \Delta_t n_t^F(\varepsilon)}{\Delta_t + \Delta_s}. \quad (4.11)$$

Проанализировав зависимость в пределе низкой температуры  $kT_B \ll \Omega_i$ , где Фермиевскую функцию распределения можно приближенно считать функцией Хевисайда  $\theta(x)$ , получим, что главный вклад в интеграл дается интервалом энергий  $[\omega + \Omega_2; eU]$  в том случае если напряжение смещения больше суммы частот колебательных квантов:  $eV > \omega + \Omega_2$ . И интеграл равен нулю в обратном случае. Тогда выражение для скорости генерации фононов можно записать в виде

$$\Gamma_{\text{in}}^{(1)}(\omega) \approx 2\pi\eta^2 \frac{\Delta_s \Delta_t}{\Delta_{st}^2} \theta\left(\frac{eU}{\omega + \Omega_2} - 1\right) \int_{\omega + \Omega_2}^{eU} \rho_a(\varepsilon - \omega - \Omega_2)\rho_a(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (4.12)$$

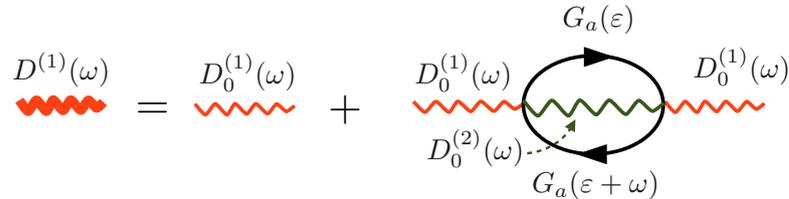


Рисунок 4.2: Первые члены диаграммного ряда для фононной функции Грина  $D^{(1)}$ , комбинационному процессу возбуждения колебательной моды соответствует вторая диаграмма. Сплошная линия соответствует пропагатору электрону, находящемуся на орбитали адсорбата; волнистые линии соответствуют пропагаторам фононов.

Вычисляя интеграл приближенно,

$$\int_{\omega+\Omega_2}^{eU} \rho_a(\varepsilon - \omega - \Omega_2) \rho_a(\varepsilon) d\varepsilon \approx \rho_a(\varepsilon_F)^2 (eU - \omega - \Omega_2). \quad (4.13)$$

окончательно получим выражение для частоты возбуждения колебательных степеней свободы неупруго туннелирующими электронами при комбинационном процессе

$$\Gamma_{\text{in}}^{(1)}(\omega) \approx 2\pi\eta^2 \frac{\Delta_s \Delta_t}{\Delta_{st}^2} (eU - \omega - \Omega_2) \theta\left(\frac{eU}{\omega + \Omega_2} - 1\right) \rho_a(\varepsilon_F)^2, \quad (4.14)$$

где  $\theta(x)$  - функция Хевисайда.

Аналогично запишем выражение для скорости релаксации фононов  $\gamma_c$  за счет комбинационного процесса

$$\gamma_c(\omega) \approx 2\pi\eta^2 \frac{\Delta_s}{\Delta_{st}} \rho_a(\varepsilon_F)^2 \omega. \quad (4.15)$$

Выражение для скорости генерации фононов  $\Gamma_{\text{in}}^{(i)}$  перепишем через скорость релаксации фононов за счет комбинационного процесса  $\gamma$

$$\Gamma_{\text{in}}^{(1)}(\omega) \approx \frac{\gamma_c(\Omega_1 + \Omega_2)}{\Omega_1 + \Omega_2} \frac{\Delta_t}{\Delta_{st}} (eU - \omega - \Omega_2) \theta\left(\frac{eU}{\omega + \Omega_2} - 1\right). \quad (4.16)$$

Полная скорость генерации фононов получается путем интегрирования спектральной скорости генерации фононов с плотностью состояний фононов

$$\Gamma_c^{(i)} = \int \Gamma_{\text{in}}^{(i)}(\omega, V) \rho_{\text{ph}}^{(i)}(\omega) d\omega. \quad (4.17)$$

При малой ширине фононной плотности состояний, можно приближенно считать фононную плотность состояний дельта-функцией,  $\rho_{\text{ph}}^{(i)}(\omega) = \delta(\omega - \Omega_i)$ . В этом случае частота генерации колебательных квантов обеих мод, участвующих в комбинационном процессе будет одинакова, и дана следующим выражением

$$\Gamma_c = \frac{\gamma_c(\Omega_1 + \Omega_2)}{\Omega_1 + \Omega_2} \frac{\Delta_t}{\Delta_{st}} (eU - \Omega_1 - \Omega_2) \theta\left(\frac{eU}{\Omega_1 + \Omega_2} - 1\right). \quad (4.18)$$

Стоит отметить, что при различных временах жизни колебательных мод, вообще говоря, мы должны получить разные скорости возбуждения колебательных мод, что следует из интеграла для полной скорости генерации фононов, но такой анализ выходит за рамки данной работы.

Полученное выражение для частоты генерации фононов при комбинационном процессе туннелирования электронов совпадает с выражением для скорости генерации фононов при неупругом туннелировании электронов с возбуждением одной колебательной моды адсорбата  $\Gamma_{\text{iet}}(\Omega, V)$  [7], где в выражении вместо частоты  $\Omega$  стоит суммарная энергия двух колебательных мод  $\Omega_1 + \Omega_2$ .

$$\Gamma_c = \Gamma_{\text{iet}}(\Omega_1 + \Omega_2, V) \quad (4.19)$$

Выражение (4.19), полученное в приближении низкой температуры  $kT_B \ll \Omega_i$ , удобно для анализа пороговых зависимостей скоростей процессов управления единичными молекулами, происходящими при преодолении некоторого активационного барьера для одной из колебательных мод адсорбата (колебательной моды данной реакции). Парциальный вклад в скорость реакции в результате одноэлектронного процесса прямого надбарьерного возбуждения будет определяться формулой

$$R_C(I, V) = C\Gamma_c(\Omega_1 + \Omega_2). \quad (4.20)$$

В следующих двух параграфах рассмотрим процессы управления единичными адсорбатами за счет процесса комбинационного возбуждения колебательных мод.

## 4.2 Изомеризация хлорнитробензола на поверхности Cu(111). Модельный расчет скорости процесса.

В данном параграфе проанализируем данные эксперимента по изомеризации молекулы хлорнитробензола  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  на поверхности Cu(111) [14–16] с помощью полученного выражения для скорости генерации колебательных квантов. Для начала рассмотрим частоту изомеризации молекулы хлорнитробензола  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  на поверхности Cu(111) как функцию напряжения (см. рисунок 4.3).

Из экспериментальных данных видно, что частота изомеризации имеет пороговую зависимость от напряжения. Порог скорости изомеризации из мета- в орто- конфигурацию соответствует напряжению в 230 мВ, что примерно соответствует характерной энергии колебательных мод адсорбированных молекулы. Однако, экспериментальные значения колебательных мод молекулы хлорнитробензола не были получены и в литературе не опубликованы. Для анализа колебательных мод в работах [14, 16] приведены результаты расчета колебательных мод свободного хлорнитробензола методом функционала плотности в мета- конфигурации (результаты такого расчета из работы [16] приведены на рисунке 4.5). Из приведенной таблицы видно, что у свободной молекулы хлорнитробензола имеются колебательные моды с энергией ниже 199 мэВ и энергией выше 380 мэВ, и ни одна из колебательных мод не соответствует порогу реакции 230 мэВ. Соответственно, авторы работы [14] предполагают, что возможно порог реакции соответствует одновременному возбуждению двух колебательных мод. Так как в процессе изомеризации атом хлора меняется положениями с атомом водорода, то наиболее вероятно, что порог будет связан с возбуждением колебательной моды покачивания хлора в плоскости молекулы. Вторая колебательная мода, возбуждаемая неупругим туннельным током, связана с растяжением С-С связи в плоскости молекулы [14].

Согласно таблице колебательных мод хлорнитробензола существует две комбинации частот, сумма которых равна энергии порога реакции: одновременное возбуждение моды растяжения С-С связи с энергией 180 мэВ и моды покачивания молекулы хлора в

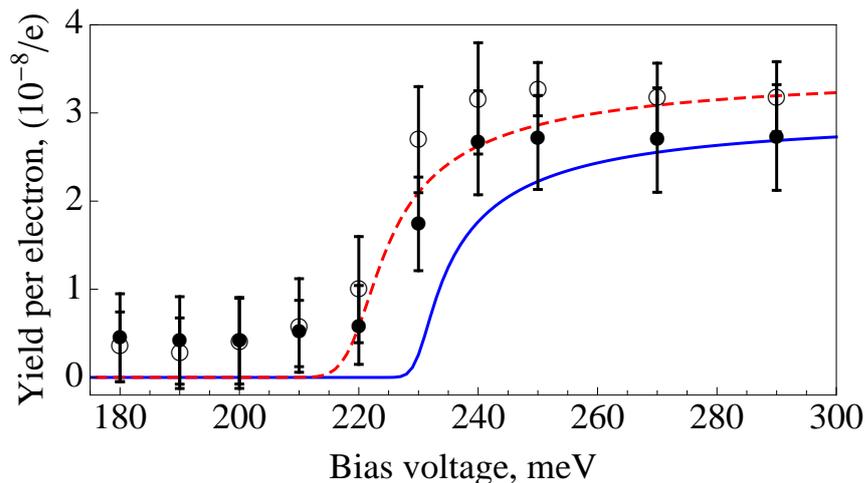


Рисунок 4.3: Частота изомеризации  $Y$  молекулы  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2/\text{Cu}(111)$  из мета- в орто- конфигурацию (квадраты) и из орто- в мета- конфигурацию (квадраты) как функция напряжения. Сплошные линии соответствуют расчету по формуле (4.21) со следующими параметрами модели:  $(K, \Omega_1 + \Omega_2, \gamma_c) = (2.9 \times 10^{-8}, 230, 1.64)$  и  $(3.3 \times 10^{-8}, 220, 3.3)$  для изомеризации из мета- в орто- конфигурацию (синяя линия) и из орто- в мета- конфигурацию (красная линия). Туннельный ток был зафиксирован равным  $I = 260$  нА, параметры гибридизации  $\Delta_t$  и  $\Delta_s$  обсуждены в тексте.

Ring related modes	Energy (meV)	Chlorine related modes	Energy (meV)	Nitro group related modes	Energy (meV)
C-H stretch	394				
C-H stretch	393				
C-H stretch	391				
C-H stretch	389				
C-C stretch	199				
C-C stretch	196			NO <sub>2</sub> stretch	192
C-C stretch	180				
C-C stretch	176				
C-C stretch	168			NO <sub>2</sub> stretch	163
C-H in-plane bent	155				
C-H in-plane bent	143				
C-H in-plane bent	133	C-Cl stretch	137		
C-H in-plane bent	130				
breathing	122				
C-H out-of-plane bent	118				
C-H out-of-plane bent	112				
C-H out-of-plane bent	108			NO <sub>2</sub> bent	107
C-H out-of-plane bent	97	C-Cl stretch	92	NO <sub>2</sub> out-of-plane bent	88
Out-of-plane deformation	81				
In-plane deformation	81				
		C-Cl out-of-plane bent	61	NO <sub>2</sub> in-plane bent	66
Out-of-plane deformation	52	C-Cl stretch	50		
In-plane deformation	46	C-Cl in-plane bent	40		
		C-Cl out-of-plane bent	24	C-NO <sub>2</sub> in-plane bent	21
				C-NO <sub>2</sub> out-of-plane bent	18

Рисунок 4.4: Данные расчета колебательных мод мета-хлорнитробензола методом функционала плотности, приведенные в работе [16]. в газовой фазе.

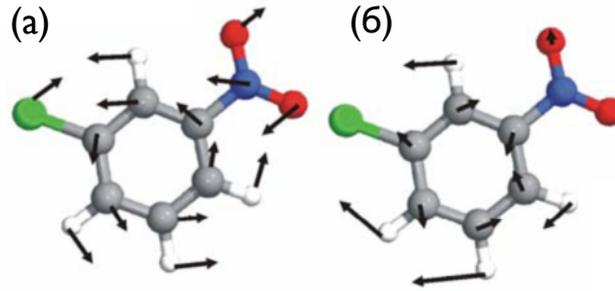


Рисунок 4.5: Схематичное изображение колебательных мод мета-хлорнитробензола из работы [14]: (а) мода растяжения С-С связи с энергией 180 мэВ, (б) мода покачивания молекулы хлора в плоскости молекулы с энергией 40 мэВ в газовой фазе.

плоскости молекулы с энергией 40 мэВ, или одновременное возбуждение моды растяжения С-С связи с энергией 196 мэВ и моды покачивания нитрогруппы в плоскости молекулы с энергией 24 мэВ.

Произведем анализ частоты изомеризации адсорбата. Частоту изомеризации будем определять по формуле,

$$Y(V) = K \frac{\Gamma_c(V)}{I(V)}, \quad (4.21)$$

где  $I(V)$  туннельный ток,  $K$  коэффициент эффективности процесса,  $\Gamma_c(V)$  скорость генерации когерентных фононов, определяемая по формуле (4.18).

Результат расчета приведен на рисунке 4.3 сплошными линиями. Расчет производился с параметрами  $(K, \Omega_1 + \Omega_2, \gamma_c) = (2.9 \times 10^{-8}, 230 \text{ мэВ}, 1.64 \text{ мэВ})$  для наилучшей аппроксимации данных по скорости изомеризации из мета- в орто- конфигурацию молекулы хлорнитробензола [14] и  $(3.3 \times 10^{-8}, 220 \text{ мэВ}, 3.3 \text{ мэВ})$  из орто- в мета-конфигурацию. В эксперименте туннельный ток в был зафиксирован на величине  $I = 260 \text{ пА}$ , в численном расчете это достигалось за счет изменения величины гибридизации между иглой и адсорбатом  $\Delta_t$  с величиной напряжения, так же как и в главе 3 для случая с молекулой ацетилена на поверхности меди. Значение  $\Delta_t$  изменялось в пределах  $\Delta_t = 10^{-3} \text{ мэВ}$  при напряжении  $U = 200 \text{ мВ}$  и  $\Delta_t = 10^{-4} \text{ мэВ}$  при напряжении  $U = 300 \text{ мВ}$  (см. вставку на рис. 4.8).

Экспериментальных данных не достаточно для определения величины гибридизации адсорбата с поверхностью меди  $\Delta_s$ , этот параметр остается свободным. Мы его зафиксировали на величине  $\Delta_s = 10^{-1} \text{ мэВ}$ . Увеличение значения  $\Delta_s$  при фиксированном значении туннельного тока  $I = 260 \text{ пА}$  ведет к уменьшению обратного времени жизни фононов за счет когерентного механизма релаксации  $\gamma_c$ . В этом случае должны быть рассмотрены другие механизмы уширения ширины фононной плотности состояний, например, температурное уширение, приборное уширение, уширение за счет рождения электрон-дырочных пар и др. С другой стороны, уменьшение гибридизации  $\Delta_s$  меньше 0.1 мэВ ведет в увеличению ширины фононной линии, что приводит к сглаживанию зависимости скорости генерации когерентных фононов от напряжения.

Экспериментальные данные спектроскопии неупругого туннельного тока могли бы быть достаточными для определения этой величины.

Фиксировав величину  $\Delta_s = 0.1$  мэВ и обратное время жизни фононов за счет когерентного распада  $\gamma_c = 1.6$  мэВ, мы определили константу электрон-фононного взаимодействия второго порядка  $\eta$  равной 1.3 eV. Сравним с характерными значениями для константы электрон-фононного взаимодействия  $\chi$ . Для характерных экспериментов по управлению единичными адсорбатами, у которых большая расстройка между энергией электронного уровня адсорбата и уровнем Ферми адсорбата  $\varepsilon_a - \mu_s > \Delta_s + \Delta_t$ , и доминирующим механизмом возбуждения изолированной колебательной моды адсорбата является зависимость энергии электронного уровня адсорбата от смещения ( $\varepsilon_a \approx \varepsilon_{a,0} + \chi(b_1^\dagger + b_1)c_a^\dagger c_a$ ), значения которые принимает величина электрон-фононного взаимодействия  $\chi = 500$  мэВ [47]. То есть, величины  $\eta$  и  $\chi$  должны быть примерно одного порядка, что в общем-то разумно, учитывая то, что в обоих случаях речь идет о константах взаимодействия доминирующих процессов.

Зависимость времени, проведенного молекулой в мета- конфигурации при фиксированном напряжении на туннельном контакте  $U = 230$  мВ от величины туннельного тока показана на рисунке 4.6. Экспериментальные данные из работы [14] изображены точками. Результат численного расчета приведен сплошной линией и рассчитан по формуле

$$\tau(I, V) = \frac{1}{Y(V, I) \times I(V)}, \quad (4.22)$$

где скорость реакции  $Y(V, I)$  дана формулой (4.21), параметры были зафиксированы также как и для расчета скорости реакции от напряжения, Гибридизация адсорбата с поверхностью  $\Delta_s = 0.1$  мэВ была фиксирована, в то время как гибридизация адсорбата с иглой микроскопа  $\Delta_t$  изменялась в соответствии с изменением величины туннельного тока  $I(V)$ . Зависимость  $\Delta_t$  от величины туннельного тока изображена на вставке к рисунку 4.6. Несмотря на небольшое количество экспериментальных данных, зависимость времени, проведенного в мета- конфигурации, качественно согласуется с экспериментальными данными.

Особенностью эксперимента [14], которая не обсуждалась ранее, является насыщение скорости реакции  $Y(V)$  при больших напряжениях  $V$ . Обычно, скорость реакции выходит на насыщение при больших напряжениях, порядка нескольких высокочастотных квантов  $eV > n\Omega$ . Например, в эксперименте по управлению перемещением молекулы СО по поверхности Pd(110) с помощью туннельного тока [4], скорость прыжков выходит на насыщение при напряжениях  $eV \sim 400$  мэВ, при пороге реакции  $\sim 220$  мэВ. На рисунке 4.7 приведены данные из статьи [4], хорошо видно, что наклон графика меняется при напряжениях  $eV \sim 400$  мэВ, при этом скорость процесса достигает значений порядка 0.75 на каждый электрон.

В обсуждаемом эксперименте [14] по изомеризации молекулы хлоронитробензола, скорость реакции выходит на насыщение при напряжениях близких к пороговому значению напряжения. Если рассмотреть выражение для скорости реакции (4.21), то

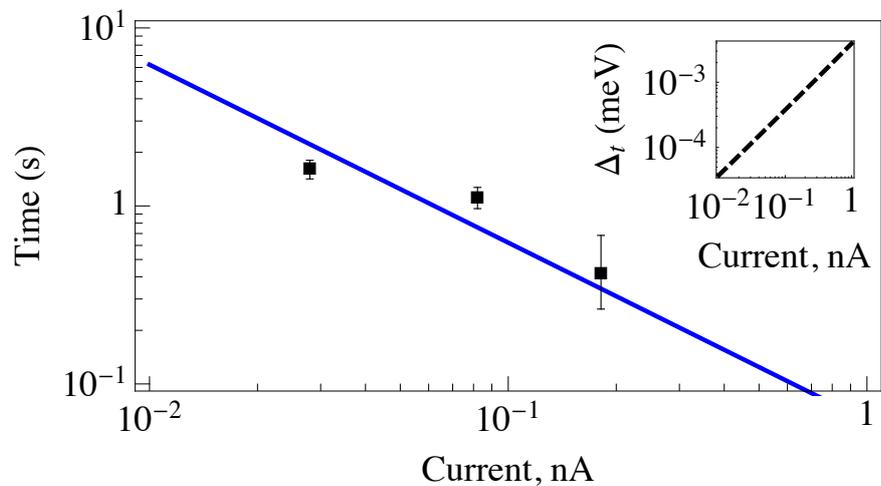


Рисунок 4.6: Время, проведенное атомом хлора в мета- конфигурации при напряжении  $U = 230$  мВ как функция туннельного тока  $I$ . Параметры совпадают с использованными для расчета скорости изомеризации из мета- в орто- конфигурацию, изображенной на рисунке 4.3. На вставке изображена зависимость  $\Delta_t$  от величину туннельного тока, которая варьировалась для того, чтобы зафиксировать нужную величины туннельного тока при фиксированном напряжении.

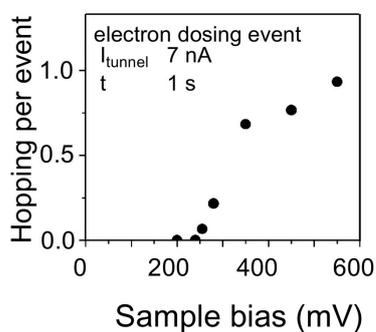


Рисунок 4.7: Вероятность прыжков молекулы CO на поверхности Pd(110) при величине тока 7 нА, рисунок из статьи [4].

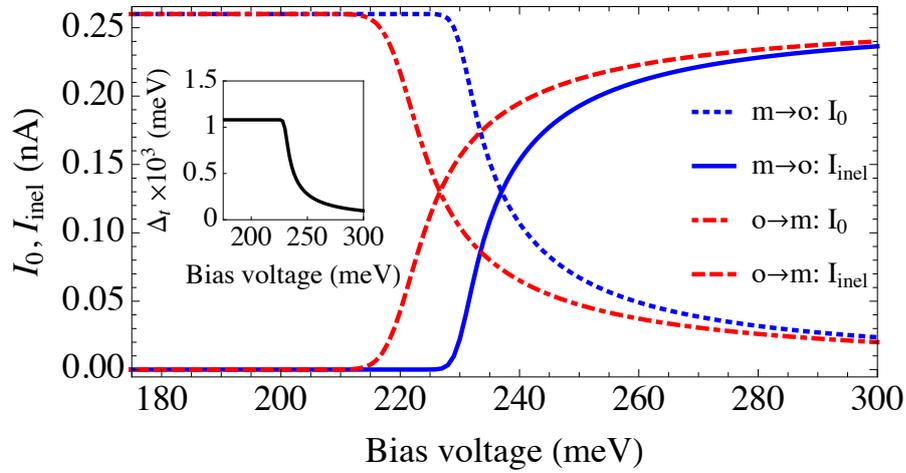


Рисунок 4.8: Зависимость упругой компоненты туннельного тока  $I_0$  и неупругой компоненты туннельного тока  $I_{inel}$  от величины напряжения для мета- и орто-конфигураций. Соответствующие величины порогов  $\Omega_1 + \Omega_1$  фиксированы значениями 230 мэВ и 220 мэВ соответственно, обратное время жизни когерентных фононов  $\gamma_c = 1.64$  мэВ и 3.3 мэВ соответственно. Величина суммарного тока фиксирована  $I_{tot} = I^{(0)} + I_{inel} = 260$  пА. Величина гибридизации адсорбата с металлом  $\Delta_s = 0.1$  мэВ обсуждалась в основном тесте, зависимость величины гибридизации адсорбата с иглой СТМ  $\Delta_t$  изменялась для фиксации полного тока, ее зависимость от напряжения представлена на вкладке.

стоит отметить, что в знаменателе стоит величина полного туннельного тока  $I(V)$ . При напряжениях выше порога открытия неупругого канала рассеяния электронов  $eV > \Omega_1 + \Omega_2$  полный туннельный ток будет состоять из двух компонент, упругой  $I_{el}(V)$  и неупругой части  $I_{inel}(V)$ . Приближенно можно считать, что упругая компонента определяется нулевым вкладом по константе электрон-фононного взаимодействия  $\eta$ ,  $I_{el}(V) \approx I^{(0)}(V)$ , а неупругая компонента тока определяется скоростью генерации фононов  $I_{inel}(V) \approx \Gamma_c(V)$ . Тогда скорость реакции можно записать в виде,

$$Y(V) = K \frac{\Gamma_c(V)}{I^{(0)} + \Gamma_c(V)}. \quad (4.23)$$

Выход на насыщение скорости реакции, означает то, что  $\Gamma_c(V) \gg I_0(V)$  при напряжениях  $eV \sim 300$  мэВ. При этом параметр  $K$  будет определять максимальную величину скорости реакции. На рисунке 4.8 изображена зависимость компонент туннельного тока  $I_{inel}$  и  $I^{(0)}$  от величины напряжения, при фиксированной величине суммарного тока  $I_{tot} = I^{(0)} + I_{inel} = 260$  пА.

В данном параграфе нам удалось объяснить некоторые особенности эксперимента про инициации структурной изомеризации молекулы хлорнитробензола на поверхности Cu(111), такие как порог частоты изомеризации при изменении напряжения, время изомеризации как функция туннельного тока, а также насыщение скорости изомеризации хлорнитробензола на поверхности Cu(111).

### 4.3 Вращение молекулы ацетилена на поверхности Cu(001). Низкоэнергетический порог.

В данном параграфе обсудим особенность частоты вращений молекулы ацетилена на поверхности Cu(001) [8] при напряжениях ниже основного порогового значения в 350 мэВ. Высокочастотный порог реакции, связанный с возбуждением высокочастотной моды растяжения С-Н связи и последующим перераспределением энергии в низкочастотную моду вращения, был обсужден нами в главе 3. Однако кроме высокочастотного барьера с энергией 350 мэВ скорость вращения как функция напряжения имеет еще один порог реакции. Из экстраполяции экспериментальные данные зависимости частоты вращений молекулы  $C_2H_2/Cu(001)$  можно определить напряжение, соответствующее низкоэнергетическому порогу,  $\sim 240$  мВ. Кроме того следует отметить, что в зависимости частоты вращений дейтерированного ацетилена  $C_2D_2/Cu(001)$  низкоэнергетический порог при напряжении меньше 275 мВ отсутствует (или является слабо выраженным) [8].

Используя результаты расчета колебательных мод молекулы  $C_2H_2/Cu(001)$  методом функционала плотности, которые обсуждались в параграфе 3, можно сопоставить низкоэнергетический порог вращения молекулы ацетилена с колебательным спектром молекулы. Воспользуемся таблицей 3.1, где приведены колебательные моды изотопологов ацетилена. Как и в случае молекулы хлорнитробензола, у молекулы ацетилена  $C_2H_2/Cu(001)$  существует интервал энергий, в котором колебательные моды отсутствуют.

Таблица 4.1: Возможные процессы, дающие вклад в комбинационный процесс возбуждения колебательных мод изотопологов ацетелена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ . Номера, частоты и времена жизни колебательных мод соответствуют значениям, данным в таблице 3.1.

	$C_2H_2$	$C_2D_2$
	$\Omega_h = 360$ мЭВ	$\Omega_h = 265$ мЭВ
1 № 3 C–C растяжение	$\sum \Omega_i = 282$ мЭВ	$\sum \Omega_i = 241$ мЭВ
№ 5 C–H(D) покачивание в плоскости, симметричное	–	$C = 5.1 \cdot 10^{-9}$
2 № 3 C–C растяжение	$\sum \Omega_i = 242$ мЭВ	$\sum \Omega_i = 243$ мЭВ
№ 6 C–H(D) асимметричное вращение или покачивание вне плоскости	$C = 8.7 \cdot 10^{-9}$	$C = 5.3 \cdot 10^{-9}$
3 № 4 C–H(D) покачивание в плоскости, асимметричное	$\sum \Omega_i = 248$ мЭВ	$\sum \Omega_i = 186$ мЭВ
№ 5 C–H(D) покачивание в плоскости, симметричное	$C = 1.87 \cdot 10^{-8}$	$C = 1.3 \cdot 10^{-9}$
4 № 4 C–H(D) покачивание в плоскости, асимметричное	$\sum \Omega_i = 220$ мЭВ	$\sum \Omega_i = 186$ мЭВ
№ 6 C–H(D) асимметричное вращение или покачивание вне плоскости	$C = 2.1 \cdot 10^{-8}$	$C = 3.2 \cdot 10^{-9}$

Этот интервал приходится на энергии между  $\sim 170$  и  $\sim 320$  мэВ, именно в этом интервале энергий находится низкоэнергетический порог инициации вращений ацетилена  $C_2H_2/Cu(001)$  ( $\sim 240$  мэВ). Экспериментально порогов частоты вращений дейтерированного ацетилена  $C_2D_2/Cu(001)$  ниже энергии 275 мэВ не зарегистрировано. Будем однако считать, что и в этом случае возможны такие же комбинационные процессы, что и в случае изотополога  $C_2H_2/Cu(001)$ .

Наиболее вероятно, что надбарьерное возбуждение моды скрытого вращения ацетилена при низких значениях напряжения ( $V < 350$  мВ) происходит за счет возбуждения пары фононов. В таблице 4.1 приведены все возможные комбинации энергий колебательных мод, которые могли бы соответствовать комбинационному процессу возбуждения для двух изотопологов ацетилена. Также в таблице приведена оценка сверху для коэффициента  $C$ , который определяет эффективность комбинационного процесса.

Скорость вращения на электрон мы определяли по формуле для скорости реакции (4.21). Однако входящая в выражение (4.21) величина скорости генерации фононов была представлена в следующем виде

$$\Gamma_c = K_c \Gamma_{iet}, \quad (4.24)$$

$$\Gamma_{iet} = \frac{\gamma_{eh}^{(1)} + \gamma_{eh}^{(2)}}{\Omega_1 + \Omega_2} \frac{\Delta_t}{\Delta_{st}} (eV - \Omega_1 - \Omega_2) \theta(eV - \Omega_1 - \Omega_2) \quad (4.25)$$

где  $K_c = \gamma_c \left( \gamma_{eh}^{(1)} + \gamma_{eh}^{(2)} \right)^{-1}$  коэффициент показывающий отношение эффективности когерентного процесса, по отношению к процессу электрон-фононного взаимодействия первого порядка. Такое выражение удобно для описания эксперимента по описанию скорости вращения молекулы ацетилена, так как скорости релаксации фононов  $\gamma_{eh}^{(1)}$  и  $\gamma_{eh}^{(2)}$  из данных численного моделирования (они представлены в четвертом столбце таблицы 3.1), в то время как вклад  $\gamma_c$  в скорость релаксацию фононов неизвестен.

Записываем выражение для скорости реакции (инициации вращения молекулы) в расчете на один электрон,

$$Y(V) = C \Gamma_{iet}^{(0)}(\Omega_1 + \Omega_2, V) \quad (4.26)$$

где коэффициент  $C$  есть произведение вероятности надбарьерного возбуждения вращательной моды ацетилена в одноэлектронном процессе  $K$  (аналогично тому, как это было сделано для молекулы хлорнитробензола) и коэффициента  $K_c$ ,

$$C = \frac{Y(V_{tr}) \gamma_c}{\left( \gamma_{eh}^{(1)} + \gamma_{eh}^{(2)} \right)^2} \quad (4.27)$$

где  $Y(V_{tr})$  частота процесса определяется при пороговом значении напряжения. По известным данным эксперимента [8] была произведена оценка коэффициента  $C$ .

В случае молекулы ацетилена  $C_2H_2/Cu(001)$  возможны три процесса возбуждения пары фононов, дающие вклад сопоставимый с со значением низкоэнергетического порога

$\sum \Omega_i \approx 240 - 250$  мэВ из эксперимента [8]. Это процессы в строках 2–4 таблицы 4.1. В случае молекулы дейтерированного ацетилена  $C_2D_2/Cu(001)$  четыре процесса, строки 1–4 таблицы 4.1, соответствуют двум различным энергиям порога  $\sum \Omega_i \approx 185$  мэВ и  $\sum \Omega_i \approx 240$  мэВ.

Величина коэффициента  $C$ , определенная для процессов в строках 1 и 2 таблицы 4.1 в случае дейтерированного ацетилена  $C_2D_2$  совпадает по порядку величины со значением для процесса в строке 2 для случая ацетилена  $C_2H_2$ . Но стоит отметить, что в таком случае порог комбинационного процесса для  $C_2D_2$  очень близок к значению основного порога с энергией  $\Omega_h \sim 275$  мэВ. В двух других случаях (процессы 3 и 4) коэффициент  $C$  в случае дейтерированного ацетилена по меньшей мере на порядок меньше, чем для случая ацетилена  $C_2H_2$ . Согласно такому анализу, наиболее вероятным процессом, дающим вклад в комбинационный процесс возбуждения колебательных мод адсорбата, является процесс одновременного возбуждения колебательной моды растяжения C–C связи и моды асимметричного вращения или покачивания вне плоскости молекулы. Кроме того стоит отметить, что одна из возбуждаемых мод является модой реакции, что по всей видимости может упростить преодоление потенциального барьера вращения молекулы на поверхности меди. Энергия суммы колебаний больше высоты энергетического барьера вращения  $\sim 170$  мэВ, что указывает на то, что скорость реакции (по крайней мере вблизи порогового значения напряжения) будет определяться одноэлектронным когерентным процессом.

На рисунке 4.9 комбинационный процесс показан для двух изотопологов ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$ . В качестве комбинационного процесса показан наиболее вероятный процесс возбуждением колебательных мод № 3 и № 6 для обоих изотопологов (вторая строка таблицы 4.1). Параметры, использованные для расчета коэффициента  $C$  (энергии и времена жизни даны в таблице 3.1). Значение коэффициента  $C$  полученное из наилучшей аппроксимации экспериментальных данных равны  $8.7 \cdot 10^{-9}$  и  $5.3 \cdot 10^{-9}$  для  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  соответственно.

Тот факт, что данные эксперимента [8] не показывают выраженного порогового поведения частоты вращений изотопологов ацетилена ниже основного порога при напряжении  $\Omega_h = 275$  мэВ, может быть объяснен следующим образом. Согласно нашим оценкам, в результате различного изотопического сдвига энергий частот дейтерированного ацетилена  $C_2D_2/Cu(001)$  относительно энергий частот  $C_2H_2/Cu(001)$  (изотопический сдвиг максимален для энергий колебательных мод растяжения связей C–H/D), порог комбинационного процесса сдвигается незначительно на энергию 240 мэВ. В то время как высокоэнергетический порог, связанный с энергией возбуждения колебания растяжения C–H/D связи, сдвигается на энергию  $\Omega_h = 275$  мэВ. Таким образом оба порога имеют сравнимые значения. В результате чего процесс первого порядка полностью доминирует над комбинационным процессом, который является процессом более высокого порядка.

В отличие от эксперимента по измерению скорости изомеризации молекулы хлорнитробензола неупругим туннельным током на поверхности  $Cu(111)$ , в данном

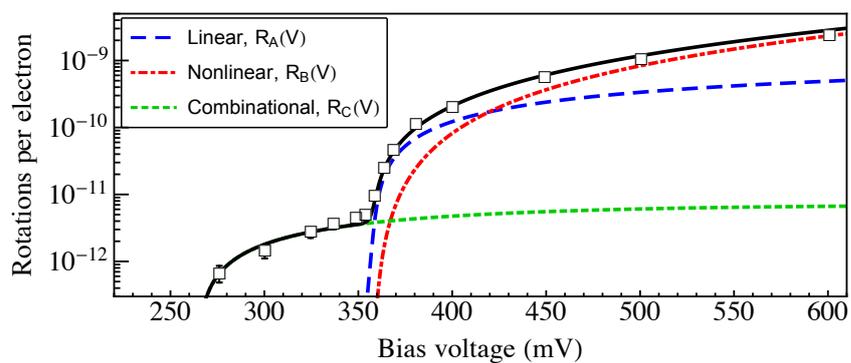
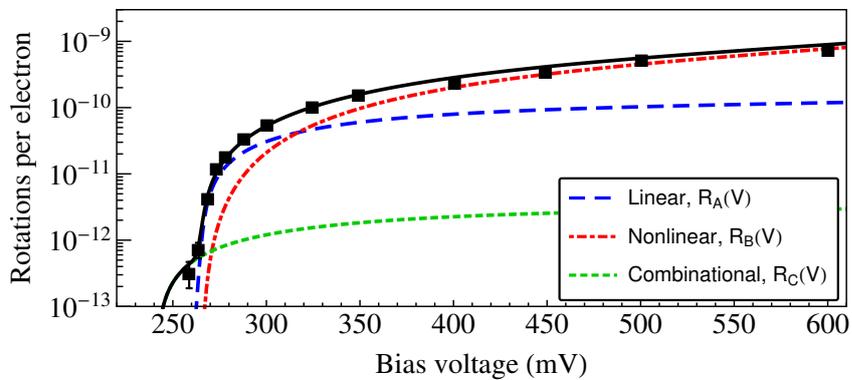
(a)  $C_2H_2/Cu(001)$ (b)  $C_2D_2/Cu(001)$ 

Рисунок 4.9: Частота вращений изотопологов ацетилена на поверхности  $Cu(001)$ : (a)  $C_2H_2$ ; (b)  $C_2D_2$ . Парциальные вклады линейного, нелинейного и комбинационного процессов даны синими, красными и зелеными линиями соответственно.

эксперименте определить значения гибридизаций  $\Delta_t$  и  $\Delta_s$  можно, исходя из известной величины фиксированного тока  $I = 40$  нА и известной доли неупруго туннелирующих электронов в полном числе туннелирующих электронов при напряжении  $eV = 400$  мэВ, которая составляет  $\sim 1\%$ . Из этих данных в прошлой главе мы определили значение  $\Delta_t = 15$  мэВ и  $\Delta_s = 200$  мэВ.

Сравним значение коэффициента  $C$  с коэффициентом  $A$ , определенным в главе 3 как коэффициент пропорциональности между неупругим туннельным током и скоростью надбарьерного возбуждения вращательной моды ацетилена. Из аппроксимации экспериментальных данных [8] мы определили, что коэффициент  $A$  равен  $2.5 \times 10^{-6}$ , а коэффициент  $C = 1.2 \times 10^{-8}$ . Различие коэффициентов на два порядка величины кажется обоснованным, так как когерентный процесс в данном случае выступает как процесс следующего порядка малости по сравнению с процессом однофонного возбуждения основной высочастотной колебательной моды неупругим туннельным током.

Кроме того, из данных коэффициентов  $C$  и  $A$  можно оценить величину электрон-фононного взаимодействия  $\eta$ . Используем определение коэффициента  $A = \gamma_{h,RC} \left( \gamma_{eh}^{(h)} \right)^{-1}$ , величина  $\gamma_{h,RC}$  в нем определяет вероятность процесса надбарьерного возбуждения при возбуждении высокочастотной колебательной моды. Считая, что вероятность процесса надбарьерного возбуждения вращательной моды ацетилена по порядку величины совпадает с  $\gamma_{h,RC}$ , получим что  $C \approx A \times \gamma_c \left( \gamma_{eh}^{(1)} + \gamma_{eh}^{(2)} \right)^{-1}$  (из определения коэффициента  $C$  (4.27)). Таким образом, величина  $K_c \approx C \times A^{-1} \sim 10^{-2}$ . По известным значениям  $\gamma_{eh}^{(1)} = 0.2 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$  и  $\gamma_{eh}^{(2)} = 1.5 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$ , определим  $\gamma_c \approx 0.017 \times 10^{-12} \text{ с}^{-1}$  (или  $\gamma_c \approx 0.006$  мэВ). Используя формулу для расчета скорости релаксации фононов  $\gamma_c$  (4.15) и известные значения параметров, получим что коэффициент электрон-фононного взаимодействия  $\eta \approx 100$  мэВ (для сравнения приведем значение коэффициента электрон-фононного взаимодействия первого порядка  $\chi = 570$  мэВ).

## 4.4 Выводы к главе

В данной главе исследован механизм одновременного возбуждения нескольких колебательных мод адсорбата при неупругом туннелировании электронов в туннельном контакте СТМ. На примере двух экспериментальных реализаций: изомеризации молекулы хлорнитробензола  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$  на поверхности  $\text{Cu}(111)$  [14–16] и поворотов изотопологов молекулы ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{D}_2$  на поверхности  $\text{Cu}(001)$  рассмотрены особенности управления единичными адсорбированными молекулами за счет комбинационного процесса возбуждения колебательных мод адсорбата. В данной главе получены следующие основные результаты:

1. На основе экспериментальных данных [8, 14] предложен эффективный гамильтониан, описывающий процесс одновременного возбуждения двух колебательных мод адсорбата при неупругом туннелировании электронов через адсорбированную молекулу в туннельном контакте СТМ. С помощью диаграммной техники для

нестационарных систем (техники Келдыша) получены аналитические выражения скоростей процессов генерации нескольких колебательных мод адсорбатов за счет неупругого туннелирования электронов через электронный уровень адсорбата.

2. По экспериментальным данным для хлорнитробензола на поверхности Cu(111) [14] произведена оценка параметров модели, описывающей процесс комбинационного возбуждения колебательных мод адсорбата. Определены скорости генерации и релаксации фононов за счет комбинационного процесса. Получена зависимость частоты изомеризации молекулы хлорнитробензола на поверхности Cu(111) от приложенного напряжения в туннельном контакте СТМ, а также произведено сравнение с данными эксперимента [14]. Исследована зависимость времени, которое молекула хлорнитробензола проводит в мета-конфигурации под воздействием неупругого туннельного тока, от величины туннельного тока.
3. Произведена оценка для скоростей генерации и релаксации фононов для двух изотопологов молекулы ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности Cu(001) за счет процесса комбинационной генерации неупруго туннелирующим электроном пары когерентных фононов. Определена зависимость скорости вращения молекулы ацетилена на Cu(001) от величины напряжения смещения до главного порога реакции  $eV < 230$  мэВ. Определены колебательных моды, возбуждаемые при неупругом туннелировании электронов в СТМ-контакте за счет комбинационного процесса. Произведено сравнение полученных зависимостей частоты поворота молекулы от напряжения с данными эксперимента [8].

## Глава 5

# Управление единичными адсорбатами за счет координатной зависимости туннельных матричных элементов

Данная глава диссертационной работы посвящена теоретическому описанию процесса одноэлектронного возбуждения колебательных степеней свободы адсорбата при адиабатическом процессе неупругого туннелирования электронов.

Основные теоретические модели, описывающие процессы неупругого туннелирования электронов через электронные состояния единичной адсорбированной молекулы или атома, основываются на механизме неадиабатического (мгновенного) туннелирования электронов. Этот метод был предложен Б. Н. Дж. Перссоном (B. N. J. Persson) и А. Баратовым (A. Baratoff) в 1987 году [6]. Модель неадиабатического неупругого туннелирования основана на зависимости электронного уровня адсорбата от положения молекулы в контакте СТМ. Предполагается, что при неадиабатическом туннелировании происходит мгновенная перестройка потенциальной поверхности  $\varepsilon_a^*(q) \rightarrow \varepsilon_a(q)$ , в то время как волновая функция остается неизменной. Схематически такой процесс изображен на рисунке 5.1(а). В этом случае достаточным для описания физических эффектов, связанных с неупругим туннелированием электронов, является линейное приближение зависимости  $\varepsilon_a(q)$  от  $q$ . В предыдущей главе 4 мы показали, что учет членов следующего порядка (вторых производных от  $\varepsilon_a(q)$ ) в разложении энергии адсорбата от координаты реакции может привести к новым эффектам (комбинационному возбуждению пары фононов при неупругом туннелировании электронов).

В работе П. И. Арсева (P. I. Arseyev) [17] была предложена модель, которая учитывает адиабатический характер возбуждения колебательных степеней свободы адсорбата. При адиабатическом туннелировании электронов через адсорбированную молекулу, волновая функция системы будет перестраиваться вместе с потенциальной поверхностью  $\varepsilon_a^*(q) \rightarrow \varepsilon_a(q)$ , как изображено на рисунке 5.1(б). В этом случае линейное разложение энергии вблизи положения равновесия ( $\partial_q \varepsilon_a(q) = 0$ ) не дает вклад во взаимодействие электронной и фононной подсистем. В этом случае необходимо рассмотреть модель, учитывающую

два электронных уровня адсорбата  $\varepsilon_a^*(q)$  и  $\varepsilon_a(q)$ , в приближении  $|\varepsilon_a^*(q) - \varepsilon_a(q)| \ll \varepsilon_F$ . Для этого случая была получена эффективная модель [17], где электрон-фононное взаимодействие возникает за счет зависимостей туннельных матричных элементов от положения адсорбата в туннельном контакте.

Эта модель также может быть применена и в случае, когда колебания молекулы в контакте СТМ происходят в направлении, перпендикулярном поверхности твердого тела. Например, в эксперименте по управлению атомом Хе/Ni(100) [2] колебания адсорбата происходят в направлении, перпендикулярном к плоскости поверхности никеля. Интуитивно ясно, что кроме зависимости электронного уровня адсорбата от смещения ксенона, большую роль будет играть величина производная туннельных матричных элементов от смещения атома в туннельном контакте. Туннельные матричные элементы определяются как перекрытие волновых функций электронов в туннельном контакте (игле СТМ или поверхности твердого тела) с волновыми функциями электронов адсорбата. Типичная зависимость туннельных матричных элементов от расстояния между контактом и адсорбатом является экспоненциальной. Таким образом, малое смещение, связанное с колебаниями атома ксенона относительно поверхности никеля, может привести к изменению величины туннельного тока, а также к изменению скорости процессов возбуждения фононов, ответственных за управления атомом в контакте.

В эксперименте колебания единичной молекулы в туннельном контакте по направлению нормали к поверхности твердого тела наблюдаются достаточно часто, например, в пионерской работе Д. Айглера [2], в экспериментах по управлению единичной адсорбированной молекулой СО на поверхностях Pd(110), Cu(110) [4, 77], Cu(001) [77], Cu(211) [82]; в экспериментах по управлению десорбцией водорода на поверхности Si(100)-(2x1) [83], Cu(110) [84, 85] и др.

В данной главе произведен анализ двух механизмов возбуждения колебательных степеней свободы единичной молекулы, адсорбированной на поверхности твердого тела [6] и [17]. Для случая адиабатического случая [17] получено аналитическое выражение для скорости возбуждения колебательной степени свободы адсорбата за счет процесса

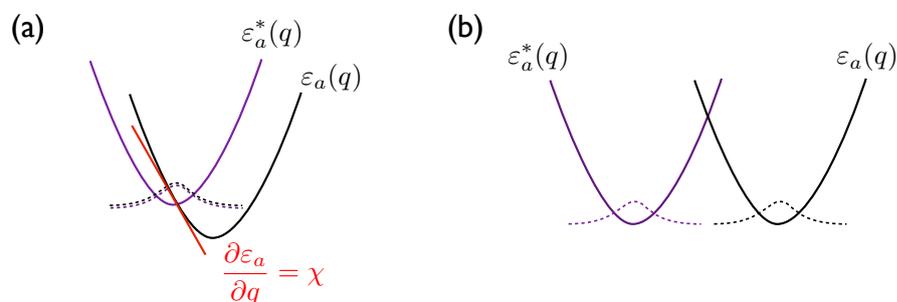


Рисунок 5.1: Схематическое изображение процесса (а) неадиабатического и (б) адиабатического туннелирования. Спрощенной линией изображена потенциальная поверхность электронной орбитали адсорбата с одним дополнительным электроном на орбитали  $\varepsilon_a^*$ , и после туннелирования электрона с оболочки в поверхность твердого тела  $\varepsilon_a$ . Штрихованные линии схематически соответствуют волновым функциям.

неупругого туннелирования электронов при низких температурах. Произведено сравнение со случаем неадиабатического туннелирования. Получено, что итоговые выражения имеют линейную зависимость от напряжения в туннельном контакте с порогом, соответствующим энергии возбуждения колебательной моды адсорбата, где скорость линейной зависимости определяется параметрами модели. Анализ параметров позволяет определить режимы, в которых один из процессов является доминирующим.

## 5.1 Модель

Мы будем описывать единичную адсорбированную молекулу, помещенную в туннельный контакт с помощью стандартного гамильтониана Ньунса-Андерсона [69],

$$H = \epsilon_a c_a^\dagger c_a + \sum_k \epsilon_s c_k^\dagger c_k + \sum_p \epsilon_t c_p^\dagger c_p + \hbar\Omega b^\dagger b + \quad (5.1)$$

$$+ \sum_k (U_{ka} c_k^\dagger c_a + h.c.) + \sum_p (U_{ap} c_a^\dagger c_p + h.c.) \quad (5.2)$$

где  $c_a$ ,  $c_k$ ,  $c_p$  и  $b$  операторы уничтожения электрона на адсорбате, субстрате, игле СТМ и оператор уничтожения фонона соответственно. Поправки, связанные с возможностью колебательного движения молекулы возникают, например, в случае зависимости энергии  $\epsilon_a(Q)$  от положения и/или скорости молекулы [7]

$$\epsilon_a(Q) = \epsilon_a(0) + \frac{\partial \epsilon_a}{\partial Q} \delta Q \quad (5.3)$$

где параметр  $\chi = \frac{\partial \epsilon_a}{\partial Q}$  отвечает за величину связи электронного уровня с колебательной модой и является малым. Но, кроме того, в случае колебаний молекулы по нормали к поверхности возникает и другой механизм возбуждения таких колебаний, связанный с зависимостью туннельных матричных элементов от положения и/или скорости молекулы. Вывод этой модели, с учетом двух электронных уровней адсорбата, приведен в работе [17]. Здесь ограничимся только модельным рассмотрением зависимости туннельных матричных элементов от положения адсорбата в туннельном контакте,

$$U_{ka}(Q) = U_{ka}(0) + \frac{\partial U_{ka}(Q)}{\partial Q} \delta Q, \quad (5.4)$$

$$U_{ap}(Q) = U_{ap}(0) + \frac{\partial U_{ap}(Q)}{\partial Q} \delta Q. \quad (5.5)$$

Будем считать, что зависимость матричных элементов от координаты является экспоненциальной. Такое приближение оправдано, так как волновые функции чаще всего имеют экспоненциально затухающие зависимости вглубь туннельного контакта. Кроме

того, в случае симметричной зависимости будем иметь равенство,

$$\frac{1}{U_{ka}(Q)} \frac{\partial U_{ka}(Q)}{\partial Q} = \frac{1}{U_{ap}(Q)} \frac{\partial U_{ap}(Q)}{\partial Q} = \kappa. \quad (5.6)$$

Произведем оценку производных туннельных матричных элементов.

## 5.2 Оценка производных туннельного матричного элемента.

Оценим величину производных туннельных матричных элементов по координате смещения адсорбата  $\kappa$  из адиабатического приближения. В окрестности положения равновесия молекулы воспользуемся гармоническим приближением:

$$U(R) = U(R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} \Big|_{R_0} (R - R_0)^2 \quad (5.7)$$

Из теоремы вириала:

$$\frac{P^2}{2M} \sim \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U(R)}{\partial R^2} \Big|_{R_0} (\delta R)^2 \sim \frac{1}{2} \frac{I_0}{a_0^2} (\delta R)^2. \quad (5.8)$$

Из соотношения неопределенностей:

$$P = \frac{\hbar}{\delta R}. \quad (5.9)$$

Получаем следующую оценку величины амплитуды колебаний для низших колебательных уровней

$$\delta R \sim \left( \frac{\hbar^2 a_0^2}{MI_0} \right)^{1/4} \sim \left( \frac{m}{M} \right)^{1/4} a_0, \quad (5.10)$$

следовательно

$$\kappa = \frac{1}{U_{ka}(Q)} \frac{\partial U_{ka}(Q)}{\partial Q} \sim \frac{\delta R}{a} = \left( \frac{m}{M} \right)^{1/4} \frac{a_0}{a} \approx 0.1. \quad (5.11)$$

## 5.3 Фононная функция Грина

Для расчета скорости генерации локальных фононов, а также для расчета времени жизни колебаний адсорбата в контакте необходимо вычислить поправки к фононной функции Грина за счет зависимости туннельных матричных элементов от положения адсорбата в контакте.

Используя диаграммную технику Келдыша для нестационарных систем, запишем первые члены диаграммного ряда для фононной функции Грина  $D(\omega)$ .

Поляризационный оператор, возникающий в этом случае из-за взаимодействия между электронами на одном из берегов туннельного контакта с электронами адсорбата, имеет

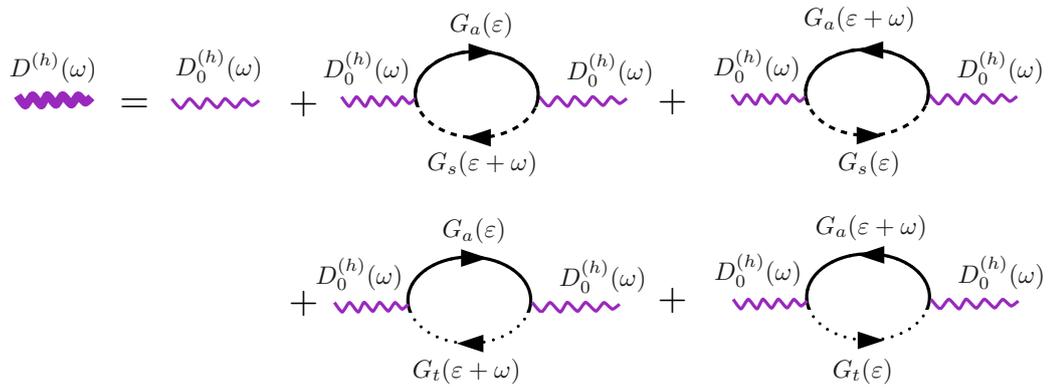


Рисунок 5.2: Первые члены диаграммного ряда для расчета функции Грина фононов. Поляризационные операторы соответствуют процессу неупругого туннелирования между иглой СТМ (или поверхностью) и орбиталью адсорбата.

следующий вид

$$\Pi_s^r = (-1) \int \frac{d\omega}{2\pi} \{G_a^r(\epsilon + \omega)F_s(\epsilon) + F_a(\epsilon + \omega)G_s^a(\epsilon) + G_a^a(\epsilon)F_s(\epsilon + \omega) + F_a(\epsilon)G_s^r(\epsilon + \omega)\} \quad (5.12)$$

Аналогичный вид имеет поляризационный оператор  $\Pi_t^r$ , его можно получить, заменив индексы  $s \rightarrow t$ .

Рассчитаем время жизни фононов, связанное с зависимостью туннельных матричных элементов от положения молекулы, и сдвиг собственной частоты колебаний. Для начала выпишем выражение для скорости релаксации фононов,

$$\begin{aligned} \gamma_{ph,(1)} = \kappa_s^2 \sum_k U_s^2 \int \frac{d\epsilon}{2\pi} & (G_a^{+-}(\epsilon + \omega)G_k^{-+}(\epsilon) + G_k^{+-}(\epsilon + \omega)G_a^{-+}(\epsilon) \\ & - G_a^{-+}(\epsilon + \omega)G_k^{+-}(\epsilon) - G_k^{-+}(\epsilon + \omega)G_a^{+-}(\epsilon)). \end{aligned} \quad (5.13)$$

Подставляем выражения для электронных функций Грина в  $\tau$ -приближении и получаем

$$\begin{aligned} \gamma_{ph,(1)} = 2\pi\kappa_s^2 U_s^2 \int d\epsilon & (n_a(\epsilon + \omega) - n_s(\epsilon))\rho_a(\epsilon + \omega)\rho_s(\epsilon) \\ & + 2\pi\kappa_s^2 U_s^2 \int d\epsilon & (n_s(\epsilon + \omega) - n_a(\epsilon))\rho_a(\epsilon)\rho_s(\epsilon + \omega). \end{aligned} \quad (5.14)$$

В приближении широкой зоны  $\pi\rho_s(\epsilon)U_s^2 = \gamma_s$ , выражение для скорости релаксации фононов за счет зависимости туннельного матричного элемента  $U_s$  от положения адсорбата в контакте принимает вид

$$\gamma_{ph,(1)} = 2\kappa_s^2 \Gamma_s \int_{-D}^D d\epsilon \{ (n_a(\epsilon + \omega) - n_s(\epsilon))\rho_a(\epsilon + \omega) + (n_s(\epsilon + \omega) - n_a(\epsilon))\rho_a(\epsilon) \} \quad (5.15)$$

где  $D = \rho_s(\epsilon)^{-1}$  - ширина зоны.

Аналогичное выражение получается для скорости релаксации фононов за счет зависимости туннельного матричного элемента  $U_t$  от положения адсорбата в туннельном контакте,

$$\gamma_{ph,t} = 2\kappa_t^2 \Gamma_t \int_{-D}^D d\varepsilon \{ (n_a(\varepsilon + \omega) - n_t(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon + \omega) + (n_t(\varepsilon + \omega) - n_a(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon) \}. \quad (5.16)$$

В случае симметричной зависимости туннельных матричных элементов от сдвига молекулы между контактами  $\kappa_s = \kappa_t = \kappa$  выражение для скорости релаксации фононов упрощается и принимает вид

$$\gamma_{ph} = 2\kappa^2 (\Gamma_s + \Gamma_t) \int_{-D}^D d\varepsilon (n_a(\varepsilon + \omega) - n_a(\varepsilon)) \{ \rho_a(\varepsilon + \omega) + \rho_a(\varepsilon) \}. \quad (5.17)$$

Кроме того, можно упростить выражение для  $\gamma_{ph}$  для случая  $T = 0$ , тогда Фермиевские функции распределения являются функциями Хевисайда и интегрирование может быть выполнено точно

$$\gamma_{ph} = 2\kappa^2 (\Gamma_s + \Gamma_t) \int_0^{eU} d\varepsilon (n_a(\varepsilon + \omega) - n_a(\varepsilon)) \{ \rho_a(\varepsilon + \omega) + \rho_a(\varepsilon) \}. \quad (5.18)$$

Подынтегральное выражение в формуле для скорости релаксации фононов  $\gamma_{ph}$  (5.18) обращается в ноль при значениях  $|\varepsilon| \ll D$ , таким образом ширина зоны здесь не играет существенной роли. Пределы интегрирования, ограниченные шириной зоны, будут возникать и в других выражениях для поправок адсорбатных функций Грина и скорости генерации фононов. В большинстве случаев это не приводит к каким либо поправкам, так как на энергиях порядка  $D$  в рассматриваемых случаях подынтегральные выражения экспоненциально малы. Это происходит вследствие экспоненциальных зависимостей чисел заполнения адсорбата  $n_t(\varepsilon)$  и субстрата  $n_s(\varepsilon)$ .

## 5.4 Кинетическое уравнение и скорость генерации фононов.

Выпишем поправку второго порядка к функции Грина, пропорциональную  $\kappa_s^2$ . Рассмотрим сначала только член, связывающий поверхность твердого тела и адсорбат

$$H_{(1),s} = \sum_k U_k (b^\dagger + b) (c_k^\dagger c_a + c_a^\dagger c_k). \quad (5.19)$$

Запишем кинетическое уравнение для числа фононов  $N_{ph}$

$$\frac{\partial N_{ph}}{\partial t} = \sum_k \int \frac{d\omega}{2\pi} (\Pi^{+-}(\omega) D^{-+}(\omega) - \Pi^{-+}(\omega) D^{+-}(\omega)), \quad (5.20)$$

где

$$\Pi^{+-} = (-1) \sum_k \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} \{G_a^{+-}(\varepsilon + \omega)G_k^{-+}(\varepsilon) + G_k^{+-}(\varepsilon + \omega), G_a^{-+}(\varepsilon)\} \quad (5.21)$$

$$\Pi^{-+} = (-1) \sum_k \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} \{G_a^{-+}(\varepsilon + \omega)G_k^{+-}(\varepsilon) + G_k^{-+}(\varepsilon + \omega).G_a^{+-}(\varepsilon)\}. \quad (5.22)$$

Подставляя фоновые функции Грина в это выражение и группируя слагаемые с  $n_{ph}$ , получим

$$\frac{\partial N_{ph}}{\partial t} = \int d\omega \rho_{ph}(\omega) (-\Pi^{+-}(\omega) - (\Pi^{+-}(\omega) - \Pi^{-+}(\omega))n_{ph}(\omega)). \quad (5.23)$$

Так как в отсутствие напряжения смещения функция распределения фононов является тепловой  $n_T(\omega) = [\exp(\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ , вычтем и прибавим  $n_T(\omega)$  к  $n_{ph}(\omega)$ ,

$$\frac{\partial N_{ph}}{\partial t} = \sum_k \int d\omega \rho_{ph}(\omega) (\Gamma_{in}(\omega) - \gamma_{ph}(\omega)(n_{ph}(\omega) - n^T(\omega))), \quad (5.24)$$

где

$$\gamma_{ph,(1)} = \Pi^{+-} - \Pi^{-+}, \quad (5.25)$$

$$\Gamma_{in,(1)} = \Pi^{+-}(\omega) + (\Pi^{+-}(\omega) - \Pi^{-+}(\omega))n^T(\omega). \quad (5.26)$$

Запишем выражение для скорости генерации фононов.

$$\Gamma_{in,(1)} = 2\pi\kappa_s^2 \int d\varepsilon (n_a(\varepsilon + \omega)(1 - n_s(\varepsilon)) + n^T(\omega)(n_a(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon))\rho_a(\varepsilon + \omega)). \quad (5.27)$$

Вычтем и прибавим  $n_T(\omega)(n_a(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon))$ . Рассмотрим следующее выражение

$$n_T(\omega)(n_a(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon)) + (1 - n_s(\varepsilon))n_a(\varepsilon + \omega) = \quad (5.28)$$

$$= \frac{1}{\Gamma_s + \Gamma_t} n_T(\omega) (\Gamma_s n_s(\varepsilon + \omega) + \Gamma_t n_t(\varepsilon + \omega) - \Gamma_s n_s(\varepsilon) - \Gamma_t n_s(\varepsilon)) + \quad (5.29)$$

$$+ \Gamma_s (1 - n_s(\varepsilon)) n_s(\varepsilon + \omega) + \Gamma_t (1 - n_s(\varepsilon)) n_t(\varepsilon + \omega) = \quad (5.30)$$

$$= \frac{\Gamma_t}{\Gamma_s + \Gamma_t} n_T(\omega) (n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon)) + (1 - n_s(\varepsilon)) n_t(\varepsilon + \omega). \quad (5.31)$$

Получаем следующее выражение

$$0 = \frac{\Gamma_t}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 U^2 \int d\omega \rho_k(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon + \omega) n_T(\omega) (n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon)) + (1 - n_s(\varepsilon)) n_t(\varepsilon + \omega). \quad (5.32)$$

Вынесем  $\rho_k(\varepsilon)$  за знак интеграла ( $\rho_k(\varepsilon)U^2 = \frac{1}{\pi}$ ).

Функция генерации фононов, связанная с поправками к туннельным матричным элементам  $U_{ka}$ , при учете только первой диаграммы, равна

$$J_{in,k,1} = \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon + \omega) n_T(\omega) (n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon)) + (1 - n_s(\varepsilon)) n_t(\varepsilon + \omega). \quad (5.33)$$

При учете второй диаграммы, получим

$$J_{in,k,2} = \frac{\Gamma_s \Gamma_t}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) n_T(\omega) (n_s(\varepsilon + \omega) - n_t(\varepsilon)) + (1 - n_t(\varepsilon)) n_s(\varepsilon + \omega). \quad (5.34)$$

Аналогично получаем вклад в функцию генерации фононов от члена  $U_k(b^\dagger + b)(c_k^\dagger c_a + c_a^\dagger c_k)$ ,

$$J_{in,p,1} = \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon + \omega) n_T(\omega) (n_s(\varepsilon + \omega) - n_t(\varepsilon)) + (1 - n_t(\varepsilon)) n_s(\varepsilon + \omega), \quad (5.35)$$

а при учете второй диаграммы

$$J_{in,p,2} = \frac{\Gamma_s \Gamma_t}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) n_T(\omega) (n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon)) + (1 - n_s(\varepsilon)) n_t(\varepsilon + \omega). \quad (5.36)$$

Теперь, сложив  $J_{in,p,1}$  с  $J_{in,k,1}$ , получим

$$J_{in,1} = J_{in,p,1} + J_{in,k,1} = \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon + \omega) \{n_t(\varepsilon) - n_s(\varepsilon)\} \{n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon + \omega)\}. \quad (5.37)$$

Для  $J_{in,p,2}$  с  $J_{in,k,2}$  аналогично

$$J_{in,2} = J_{in,p,2} + J_{in,k,2} = \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon + \omega) \{n_t(\varepsilon) - n_s(\varepsilon)\} \{n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon + \omega)\}. \quad (5.38)$$

Таким образом, для функции генерации фононов  $\Gamma_{in}^\kappa = J_{in,1} + J_{in,2}$  получаем

$$\Gamma_{in}^\kappa = \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_s + \Gamma_t} \kappa^2 \int_{-D}^D d\varepsilon (\rho_a(\varepsilon + \omega) + \rho_a(\varepsilon)) \{n_t(\varepsilon) - n_s(\varepsilon)\} \{n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon + \omega)\}. \quad (5.39)$$

Учитывая только члены, пропорциональные  $\kappa$ , мы пришли к уже известному выражению (2.21). Это выражение практически полностью совпадает с функцией генерации фононов, когда мы учитывает только зависимость энергии электронного уровня адсорбированной молекулы от координаты. Выпишем это выражение для сравнения:

$$\Gamma_{in}^\chi = 2\pi\chi^2 \frac{\Gamma_s \Gamma_t}{(\Gamma_s + \Gamma_t)^2} \int_{-D}^D d\varepsilon \{n_t(\varepsilon) - n_s(\varepsilon)\} \{n_t(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon + \omega)\} \rho_a(\varepsilon) \rho_a(\varepsilon + \omega). \quad (5.40)$$

На рисунках 5.3(b)-(c) и 5.4(b)-(c) показаны характерные зависимости скорости релаксации и генерации фононов для случая резонансного ( $\varepsilon_a \ll \Delta_{st}$ ) и случая нерезонансного ( $\Delta_{st} \ll \varepsilon_a$ ) туннелирования. Как видно из графиков, параметры моделей могут быть выбраны таким образом, чтобы производные зависимостей скоростей релаксации и генерации были практически идентичны. Видно, что для случая адиабатического неупругого туннелирования сдвиг собственной частоты колебательной моды отличается от аналогичного сдвига для неадиабатического процесса. Однако в целом зависимости скоростей генерации являются линейными функциями, и отклонение

от линейности наблюдается только при энергиях, превосходящих энергию колебательной моды примерно в два раза.

Следует проанализировать, при каких параметрах моделей вклад от одного из двух процессов будет доминирующим. Сопоставим параметры двух моделей  $\kappa$  и  $\chi$ . Согласно уравнениям 5.39, 5.40 вклады от двух процессов равны, если

$$\kappa^2 \sim \chi^2 \frac{\Gamma_s + \Gamma_t}{\Delta^2 + (\Gamma_s + \Gamma_t)^2} \frac{1}{\Gamma_s + \Gamma_t}. \quad (5.41)$$

Характерные параметры модели неадиабатического нерезонансного возбуждения колебательных мод подразумевают, что  $\Gamma_s \gg \Omega \gg \Gamma_t$ , тогда приближенно получим следующий критерий

$$\kappa \sim \frac{\chi}{\Gamma_s}. \quad (5.42)$$

Если  $\kappa \ll \frac{\chi}{\Gamma_s}$ , то вклад от процесса неадиабатического неупругого туннелирования является доминирующим, если  $\kappa \gg \frac{\chi}{\Gamma_s}$ , то вклад от адиабатического процесса будет доминирующим. Последний критерий выполняется всегда в том случае, если резонансный член полностью отсутствует,  $\chi = 0$ . Типичная оценка для параметров неадиабатической модели  $\chi \approx 10^2$  мэВ и  $\Gamma_t \approx 10^3$  мэВ, тогда кроссовер между режимами примерно приходится на значения коэффициента  $\kappa \approx 0.1$ . Как мы обсуждали в параграфе 5.2, характерная оценка для параметра  $\kappa \approx 0.1$  примерно соответствует этому кроссоверу. Следовательно, стоит более внимательно отнестись к выбору моделей, в том случае, когда параметры моделей выбираются для описания данных экспериментов.

## 5.5 Расчет адсорбатных функций Грина

Помимо поправок к фононным функциям Грина, связанных с зависимостью туннельных матричных элементов от положения молекулы, необходимо также рассчитать поправки к адсорбатным функциям Грина.

$$\Sigma_{a,ph} = \int \{F_s(\varepsilon - \omega)D^r(\omega) + F_s(\varepsilon - \omega)D^a(-\omega) + G_s^r(\varepsilon - \omega)S(\omega) + G_s^r(\varepsilon - \omega)S(-\omega)\}. \quad (5.43)$$

Рассмотрим  $\text{Im}\Sigma_{a,ph}$ ,

$$\begin{aligned} \text{Im}\Sigma_{a,ph,s} = -\pi\kappa^2 U_s^2 \int d\omega \rho_{ph}(\omega) \{ & n_{ph}(\omega) (\rho_s(\varepsilon - \omega) + \rho_s(\varepsilon + \omega)) \\ & + 2\rho_s(\varepsilon - \omega) (1 - n_s(\varepsilon - \omega)) + 2\rho_s(\varepsilon + \omega) n_s(\varepsilon + \omega) \}. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Аналогичное выражение получается для  $\Sigma_{a,ph,t}$ , которое можно получить заменив  $n_s \leftarrow n_t$ ,  $\rho_s \leftarrow \rho_t$ . Складывая два полученных выражения и учитывая, что  $\rho_t \pi U_t^2 = \Gamma_t$ ,  $\rho_s \pi U_s^2 =$

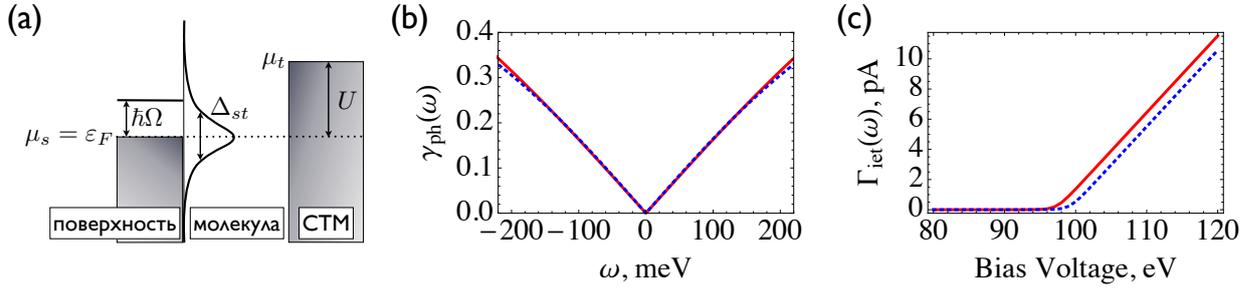


Рисунок 5.3: (a) Схематическое изображение туннельного контакта для случая резонансного туннелирования. (b) Зависимость ширины плотности фоновых состояний  $\gamma_{ph}(\omega)$  от величины собственной частоты колебаний молекулы. (c) Зависимость скорости генерации фононов  $\Gamma_{iet}(eU)$  от напряжения  $eU$ . На графиках (b) и (c) штрихованные линии соответствуют модели неадиабатического возбуждения колебательной моды адсорбата, а сплошные - адиабатического. Параметры использованные для расчета: энергия электронного уровня адсорбата  $\varepsilon_a = \varepsilon_F$ , ширина электронного уровня молекулы  $\gamma_s = 0.5$  эВ, собственная частота колебаний молекулы  $\Omega = 100$  мэВ, величина полного туннельного тока  $I_0 = 10$  нА, ширина зоны поверхности  $D = 2.5$  эВ.

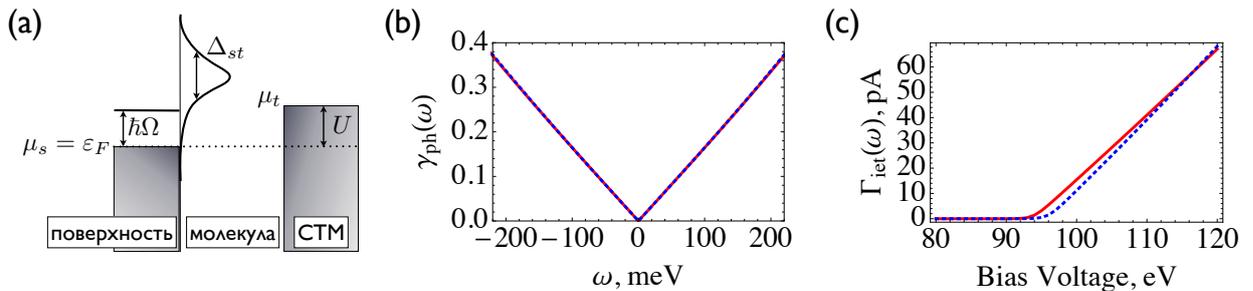


Рисунок 5.4: (a) Схематическое изображение туннельного контакта для случая резонансного туннелирования. (b) Зависимость ширины плотности фоновых состояний  $\gamma_{ph}(\omega)$  от величины собственной частоты колебаний молекулы. (c) Зависимость скорости генерации фононов  $\Gamma_{iet}(eU)$  от напряжения  $eU$ . На графиках (b) и (c) штрихованные линии соответствуют модели неадиабатического возбуждения колебательной моды адсорбата, а сплошные - адиабатического. Параметры использованные для расчета: энергия электронного уровня адсорбата  $\varepsilon_a = \varepsilon_F$ , ширина электронного уровня молекулы  $\gamma_s = 0.5$  эВ, собственная частота колебаний молекулы  $\Omega = 100$  мэВ, величина полного туннельного тока  $I_0 = 10$  нА, ширина зоны поверхности  $D = 2.5$  эВ.

$\Gamma_s$ , то

$$\Gamma_{a,ph} = 2(\Gamma_s + \Gamma_t)\kappa^2 \int_{-D}^D d\omega \rho_{ph}(\omega) \{2n_{ph}(\omega) + (1 - n_a(\varepsilon - \omega)) + n_a(\varepsilon + \omega)\}. \quad (5.45)$$

Теперь рассмотрим действительную часть  $\text{Re}\Sigma_{a,ph}$  она будет определять сдвиг энергии адсорбатного уровня.

$$\begin{aligned} \text{Re}\Sigma_{a,ph,s} = & -2\pi\kappa^2 U_s^2 \int d\omega \{(1 - n_s(\varepsilon - \omega))\rho_s(\varepsilon - \omega)P_{ph}(\omega) + (1 - n_s(\varepsilon - \omega))\rho_s(\varepsilon - \omega)P_{ph}(-\omega) + \\ & P_s(\varepsilon - \omega)(1 + 2n_{ph}(\omega))\rho_{ph}(\omega) + P_s(\varepsilon - \omega)(1 + 2n_{ph}(-\omega))\rho_{ph}(-\omega)\}. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Упрощаем выражение,

$$\begin{aligned} \text{Re}\Sigma_{a,ph,s} = & 2\kappa^2 \Gamma_s \int d\omega (1 - n_s(\varepsilon - \omega)) \{P_{ph}(\omega) + P_{ph}(-\omega)\} + \\ & - 2\pi\kappa^2 U_s^2 \int d\omega \{P_s(\varepsilon - \omega) + P_s(\varepsilon + \omega)\} (1 + 2n_{ph}(\omega)) \rho_{ph}(\omega). \end{aligned} \quad (5.47)$$

В приближении широкой зоны, мы считаем, что  $\rho_t \pi U_t^2 = \Gamma_t$ ,  $\rho_s \pi U_s^2 = \Gamma_s$ , тогда  $P_s(\varepsilon - \omega) \sim P_s(\varepsilon + \omega) \ll 1$ . Складывая  $\text{Re}\Sigma_{a,ph,s}$  и  $\text{Re}\Sigma_{a,ph,t}$ , получим

$$\Delta_{a,ph}(\varepsilon) = \text{Re}\Sigma_{a,ph,s} + \text{Re}\Sigma_{a,ph,t} = 2\kappa^2(\Gamma_s + \Gamma_t) \int_{-D}^D d\omega (1 - n_a(\varepsilon - \omega)) \{P_{ph}(\omega) + P_{ph}(-\omega)\}. \quad (5.48)$$

## 5.6 Учет асимметричности производных матричного элемента по координате.

Произведем также учет возможной асимметричности в зависимости производных туннельных матричных элементов от положения адсорбата в туннельном контакте. Будем считать, что

$$\kappa_1 = U_{ap}^{-1}(Q) \partial U_{ap}(Q) / \partial Q, \quad (5.49)$$

$$\kappa_2 = U_{ka}^{-1}(Q) \partial U_{ka}(Q) / \partial Q. \quad (5.50)$$

Тогда вычтем и прибавим  $\kappa_1^2$  из коэффициента  $\kappa_2^2$  при  $J_{in,p}$ , получим одно слагаемое пропорциональное  $\kappa_1$  (которое сложится в итоговую формулу для симметричного случая) и добавка

$$J_{in,assym} = (\kappa_2^2 - \kappa_1^2) \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_t + \Gamma_s} \int_{-D}^D d\varepsilon \rho_a(\varepsilon) (n_t(\varepsilon) - n_s(\varepsilon)) (n_s(\varepsilon + \omega) - n_s(\varepsilon - \omega) + 1). \quad (5.51)$$

Такая добавка пропорциональна плотности туннельного тока  $j = \frac{\Gamma_t \Gamma_s}{\Gamma_t + \Gamma_s} (n_t(\varepsilon) - n_s(\varepsilon)) \rho_a(\varepsilon)$  и обращается в ноль, когда  $j = 0$ . В работе [17] полная формула для функции генерации тока немного отличается от полученной нами на коэффициенты при числах заполнения

$n_s$ ,  $n_t$  в подынтегральных функциях. Это связано с тем, что в нашем приближении аномальные функции Грина не были учтены, так как типичные условия эксперимента не подразумевают больших чисел заполнения в фононной подсистеме.

## 5.7 Выводы к главе

В данной главе исследован механизм возбуждения колебательных мод адсорбата за счет зависимости гибридизации (связи) между туннельными контактами и адсорбатом при изменении положения адсорбата в туннельном контакте. Получены следующие основные результаты:

1. Исследована зависимость скорости локального возбуждения колебательных мод адсорбата (перегрева адсорбата) от расстояния адсорбата до туннельных контактов СТМ, для электрон-фононного взаимодействия через туннельные константы. С помощью диаграммной техники Келдыша получены аналитические выражения для скорости возбуждения и релаксации колебательных мод молекулы при ее смещении относительно поверхности металла, на котором адсорбирована молекула или атом.
2. Произведено сравнение с теоретической моделью неадиабатического возбуждения колебательной моды молекулы [6, 7], то есть в приближении электрон-фононного взаимодействия через зависимость электронного уровня адсорбата от положения молекулы. Показано, что скорость генерации фононов имеет идентичную функциональную зависимость от напряжения.

# Заключение

В данной диссертационной работе произведено теоретическое описание процессов, ответственных за управление единичными адсорбатами в туннельном контакте сканирующего туннельного микроскопа за счет неупругого туннелирования электронов. Рассматриваемые процессы включают в себя механизмы, основанные как на взаимодействии нескольких колебательных мод, так и на зависимости электрон-фононного взаимодействия от положения адсорбата в туннельном контакте. Основные результаты работы можно сформулировать в виде следующих тезисов:

1. При помощи диаграммной техники для нестационарных систем (техники Келдыша) получены аналитические выражения скоростей генерации колебательных мод адсорбатов за счет ангармоничной связи с колебательными модами, возбуждаемыми напрямую неупругим туннельным током. Произведена оценка для скоростей генерации и релаксации фононов для конкретной экспериментальной реализации изотопологов ацетилена  $C_2H_2/C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ .
2. Предложена методика качественной оценки коэффициентов ангармонизма между колебательными модами адсорбатов. На основе экспериментальных [8] и данных расчетов *ab-initio* произведена оценка коэффициентов ангармонизма для упрощенной модели ацетилена на поверхности  $Cu(001)$ . На основе данных расчета коэффициентов ангармонизма идентифицирована мода-прекурсор вращения молекулы ацетилена на поверхности меди(001), которая является модой реакции, регистрируемой в эксперименте [8] — мода асимметричного вращения.
3. Произведено исследование возможных сценариев процесса управления единичной молекулой  $C_2H_2/C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ , в зависимости от соотношения энергии активационного барьера и энергии колебательной моды реакции. Предложено парциальное разделение скорости реакции молекулы на парциальные процессы, соответствующие разным механизмам преодоления активационного барьера.
4. Установлено, что для ацетилена  $C_2H_2$  на поверхности  $Cu(001)$  при увеличении напряжения выше  $U \approx 400$  мэВ при туннельном токе  $I = 40$  нА происходит переход от одно- к двух-электронному процессу возбуждения колебательной моды реакции. Кроме того, при фиксированных значениях напряжения в 400, 450, 500 и 600 мэВ

переход от одно- к двух-электронному процессу происходит при величинах тока, равных  $I = 60, 40, 25$  и  $15$  нА соответственно.

5. На основе экспериментальных данных [8,14] предложен эффективный гамильтониан, описывающий процесс одновременного возбуждения двух колебательных мод адсорбата при неупругом туннелировании электронов через адсорбированную молекулу в туннельном контакте СТМ. С помощью диаграммной техники для нестационарных систем (техники Келдыша) получены аналитические выражения скоростей процессов генерации нескольких колебательных мод адсорбатов за счет неупругого туннелирования электронов через электронный уровень адсорбата.
6. По экспериментальным данным для хлорнитробензола на поверхности Cu(111) [14] произведена оценка параметров модели, описывающей процесс комбинационного возбуждения колебательных мод адсорбата. Определены скорости генерации и релаксации фононов за счет комбинационного процесса. Получена зависимость частоты изомеризации молекулы хлорнитробензола на поверхности Cu(111) от приложенного напряжения в туннельном контакте СТМ, а также произведено сравнение с данными эксперимента [14]. Исследована зависимость времени, которое молекула хлорнитробензола проводит в мета-конфигурации под воздействием неупругого туннельного тока, от величины туннельного тока.
7. Произведена оценка для скоростей генерации и релаксации фононов для двух изотопологов молекулы ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности Cu(001) за счет процесса комбинационной генерации неупруго туннелирующим электроном пары когерентных фононов. Определена зависимость скорости вращения молекулы ацетилена на Cu(001) от величины напряжения смещения до главного порога реакции  $eV < 230$  мэВ. Определены колебательных моды, возбуждаемые при неупругом туннелировании электронов в СТМ-контакте за счет комбинационного процесса. Произведено сравнение полученных зависимостей частоты поворота молекулы от напряжения с данными эксперимента [8].
8. Исследована зависимость скорости локального возбуждения колебательных мод адсорбата (перегрева адсорбата) от расстояния адсорбата до туннельных контактов СТМ, для электрон-фононного взаимодействия через туннельные константы. С помощью диаграммной техники Келдыша получены аналитические выражения для скорости возбуждения и релаксации колебательных мод молекулы при ее смещении относительно поверхности металла, на котором адсорбирована молекула или атом. Произведено сравнение с теоретической моделью неадиабатического возбуждения колебательной моды молекулы [6,7], то есть в приближении электрон-фононного взаимодействия через зависимость электронного уровня адсорбата от положения молекулы. Показано, что скорость генерации фононов имеет идентичную функциональную зависимость от напряжения.

# Список работ автора

- A1. Y. E. Shchadilova, S. G. Tikhodeev, M. Paulsson, and H. Ueba, “Isotope effect in acetylene  $C_2H_2$  and  $C_2D_2$  rotations on Cu(001),” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 16, p. 165418, 2014.
- A2. Y. E. Shchadilova, S. G. Tikhodeev, M. Paulsson, and H. Ueba, “Mechanisms of single molecule manipulation on solid state surfaces in STM,” Труды XVIII Международного симпозиума “Нанозфизика и нанозлектроника”, 2014.
- A3. Y. E. Shchadilova, P. Ribeiro, and M. Haque, “Quantum Quenches and Work Distributions in Ultralow-Density Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 7, p. 070601, 2014.
- A4. Y. E. Shchadilova, M. Vojta, and M. Haque, “Single-impurity Kondo physics at extreme particle-hole asymmetry,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 10, p. 104102, 2014.
- A5. Y. E. Shchadilova, S. G. Tikhodeev, M. Paulsson, and H. Ueba, “Rotation of a Single Acetylene Molecule on Cu(001) by Tunneling Electrons in STM,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 18, p. 186102, 2013.
- A6. Ю. Е. Шадилова, С. Г. Тиходеев, М. Paulsson, и Н. Ueba, “Механизмы вращения туннельным током единичной молекулы ацетилена на поверхности Cu(001),” Труды XVII Международного симпозиума “Нанозфизика и нанозлектроника”, 2013, pp. 257–258.
- A7. Ю. Е. Шадилова и С. Г. Тиходеев, “Управление перемещением единичной адсорбированной молекулой неупругим туннельным током: учет взаимодействия колебательных мод,” Тезисы конференции “X Российская конференция по физике полупроводников”, 2011, p. 45.
- A8. Y. E. Shchadilova, “Energy distribution in strongly perturbed chaotic system,” *Moscow Univ. Phys. Bull.*, vol. 64, no. 6, pp. 655–657, 2010.

# Литература

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. 7 x 7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50(2):120–123, (1983).
2. D.M. Eigler, C.P. Lutz, and W.E. Rudge. An atomic switch realized with the scanning tunnelling microscope. *Nature*, 352(6336):600–603, (1991).
3. B.C. Stipe, M.A. Rezaei, and W. Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy. *Science*, 280(5370):1732–1735, (1998).
4. T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B.N.J. Persson, and H. Ueba. Lateral hopping of molecules induced by excitation of internal vibration mode. *Science*, 295(5562):2055–2058, (2002).
5. B.C. Stipe, M.A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, and B.I. Lundqvist. Single-molecule dissociation by tunneling electrons. *Phys. Rev. Lett.*, 78(23):4410–4413, (1997).
6. B.N.J. Persson and A. Baratoff. Inelastic electron tunneling from a metal tip: The contribution from resonant processes. *Phys. Rev. Lett.*, 59(3):339–342, (1987).
7. S.G. Tikhodeev and H. Ueba. Relation between inelastic electron tunneling and vibrational excitation of single adsorbates on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 70(12):125414, (2004).
8. B.C. Stipe, M.A. Rezaei, and W. Ho. Coupling of vibrational excitation to the rotational motion of a single adsorbed molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 81(6):1263–1266, (1998).
9. B.N.J. Persson and H. Ueba. Theory of inelastic tunneling induced motion of adsorbates on metal surfaces. *Surf. Sci.*, 502:18–25, (2002).
10. N. Lorente. Mode excitation induced by the scanning tunnelling microscope. *Appl. Phys. A*, 78(6):799–806, (2004).
11. N. Lorente and J.I. Pascual. Mode-specific strategy for controlling a single-molecule reaction. *Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A*, 362(1819):1227–1238, (2004).
12. B.N.J. Persson and H. Ueba. Heat transfer at surfaces exposed to short-pulsed laser fields. *Phys. Rev. B*, 76(12):1–5, (2007).
13. H. Ueba, S.G. Tikhodeev, and B.N.J. Persson. Inelastic tunneling current-driven motions of single adsorbates. Editor: T. Seideman, *Current-Driven Phenomena in Nanoelectronics*, Pan Stanford Publishing Pte Ltd.: Singapore. Chapter 2: 26–89, (2010).

14. V. Simic-Milosevic, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, J. Meyer, and K. Morgenstern. Electron induced ortho-meta isomerization of single molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 98(11):116102, (2007).
15. V. Simic-Milosevic and K. Morgenstern. Bending a bond within an individual adsorbed molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, 131(2):416–417, (2009).
16. K. Morgenstern. Switching individual molecules by light and electrons: From isomerisation to chirality flip. *Prog. Surf. Sci.*, 86(5–8):115–161, (2011).
17. П.И. Арсеев and Н.С. Маслова. Взаимодействие электронов с колебательными модами при туннелировании через одиночный электронный уровень молекулы. *Письма в ЖЭТФ*, 85(5):304–309, (2007).
18. G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy (Reprinted from IBM Journal of Research and development, vol 30, 1986). *IBM J. Res. Dev.*, 44(1–2):279–293, (2000).
19. G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys.*, 59(3):615–625, (1987).
20. R.C. Jaklevic and J. Lambe. Molecular vibration spectra by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 17(22):1139–1140, (1966).
21. G. Binnig, N. Garcia, and H. Rohrer. Conductivity sensitivity of inelastic scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 32(2):1336–1338, (1985).
22. D.M. Eigler and E.K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344(6266):524–526, (1990).
23. J.I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, and H.-P. Rust. Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry. *Nature*, 423:525–528, (2003).
24. B.J. LeRoy, S.G. Lemay, J. Kong, and C. Dekker. Electrical generation and absorption of phonons in carbon nanotubes. *Nature*, 432(7015):371–374, (2004).
25. M. Lastapis, M. Martin, D. Riedel, L. Hellner, G. Comtet, and G. Dujardin. Picometer-scale electronic control of molecular dynamics inside a single molecule. *Science*, 308(5724):1000–1003, (2005).
26. L. H. Yu, Z.K. Keane, J.W. Ciszek, L. Cheng, M.P. Stewart, J.M. Tour, and D. Natelson. Inelastic electron tunneling via molecular vibrations in single-molecule transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 93(26):266802, (2004).
27. T. Frederiksen, M. Paulsson, M. Brandbyge, and A.-P. Jauho. Inelastic transport theory from first principles: Methodology and application to nanoscale devices. *Phys. Rev. B*, 75(20):205413, (2007).

28. T. Frederiksen, N. Lorente, M. Paulsson, and M. Brandbyge. From tunneling to contact: Inelastic signals in an atomic gold junction from first principles. *Phys. Rev. B*, 75(23):235441, (2007).
29. M. Paulsson and M. Brandbyge. Transmission eigenchannels from nonequilibrium Green's functions. *Phys. Rev. B*, 76(11):115117, (2007).
30. J.A. Stroscio and D.M. Eigler. Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope. *Science*, 254:1319–1326, (1991).
31. S. Gao, M. Persson, and B.I. Lundqvist. Theoretical investigation of the mechanism for Xe transfer in the atomic switch. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 64:665–670, (1993).
32. R.E. Walkup, D.M. Newns, and Ph. Avouris. Vibrational heating and atom-transfer with the STM. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 64:523–532, (1994).
33. S. Gao, M. Persson, and B.I. Lundqvist. Theory of atom transfer with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 55(7):4825–4836, (1997).
34. Y.E. Shchadilova, S.G. Tikhodeev, M. Paulsson, and H. Ueba. Rotation of a single acetylene molecule on Cu(001) by tunneling electrons in STM. *Phys. Rev. Lett.*, 111(18):186102, (2013).
35. Y.E. Shchadilova, S.G. Tikhodeev, M. Paulsson, and H. Ueba. Isotope effect in acetylene C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>D<sub>2</sub> rotations on Cu(001). *Phys. Rev. B*, 89(16):165418, (2014).
36. H.J. Lee and W. Ho. Single-bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope. *Science*, 286(5445):1719, (1999).
37. J.R. Hahn and W. Ho. Oxidation of a single carbon monoxide molecule manipulated and induced with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 87(16):166102, (2001).
38. A.J. Heinrich, C.P. Lutz, J. Gupta, and D.M. Eigler. Molecule cascades. *Science*, 298(5597):1381–1387, (2002).
39. W. Ho. Single-molecule chemistry. *J. Chem. Phys.*, 117(24):11033–11061, (2002).
40. Saw-Wai Hla and Karl-Heinz Rieder. STM control of chemical reactions: single-molecule synthesis. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 54(1):307–330, (2003).
41. W Ho. Inducing and viewing bond selected chemistry with tunneling electrons. *Acc. Chem. Res.*, 31(9):567–573, (1998).
42. B.C. Stipe. Tuning in to a single molecule: vibrational spectroscopy with atomic resolution. *Curr. Opin. Sol. St. Mat. Sci.*, 4(5):421–428, (1999).
43. H. Ueba. Motions and reactions of single adsorbed molecules induced by vibrational excitation with STM. *Surf. Rev. Lett.*, 10(5):771–796, (2003).

44. C. Frischkorn and M. Wolf. Femtochemistry at metal surfaces: Nonadiabatic reaction dynamics. *Chem. Rev.*, 106(10):4207–4233, (2006).
45. D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, and M. Persson. Molecular rotation induced by inelastic electron tunneling. *Phys. Rev. B*, 62(20):R13306—R13309, (2000).
46. V. Simic-Milosevic, J. Meyer, and K. Morgenstern. Chirality change of chloronitrobenzene on Au (111) induced by inelastic electron tunneling. *Angewandte Chemie*, 48:4061 – 4064, (2009).
47. S.G. Tikhodeev and H. Ueba. Inelastic tunneling spectroscopy of single surface adsorbed molecules. Editors: A.L. Ivanov and S.G. Tikhodeev, *Probl. Problems of Condensed Matter Physics: Quantum coherence phenomena in electron-hole and coupled matter-light systems*, Oxford University Press. Chapter 20: 323, (2007).
48. Л.В. Келдыш. Диаграммная техника для неравновесных процессов. *ЖЭТФ*, 47(4):1515–1527, 1964.
49. L V Keldysh. Real-time nonequilibrium Green's functions. Proceedings of the Conference *Progress in Nonequilibrium Green's Functions II*, 1:4–17, (2003).
50. C. Caroli, R. Combescot, D. Lederer, P. Nizieres, and D. Saint-James. A direct calculation of the tunnelling current: II. Free electron description. *J. Phys. C Sol. State Phys.*, 4(16):2598–2610, (1971).
51. C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James. Direct calculation of the tunneling current. *J. Phys. C Sol. State Phys.*, 4(8):916–929, (1971).
52. R. Combescot. A direct calculation of the tunnelling current: III. Effect of localized impurity states in the barrier. *J. Phys. C Sol. State Phys.*, 4(16):2611–2622, (1971).
53. C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James. A direct calculation of the tunnelling current: IV. Electron-phonon interaction effects. *J. Phys. C*, 21(1):21–42, (1972).
54. П.И. Арсеев, Н.С. Маслова. Особенности процесса туннелирования в микроконтактах. *ЖЭТФ*, 102(3):1056–1068, (1992).
55. P.I. Arseyev and N.S. Maslova. Small size tunneling contacts with superconductors. *Solid State Commun.*, 108(10):717–722, (1998).
56. N. Lorente, M. Persson, L.J. Lauhon, and W. Ho. Symmetry selection rules for vibrationally inelastic tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 86(12):2593–2596, (2001).
57. Y. Asai. Theory of inelastic electric current through single molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 93(24):246102, (2004).

58. N. Lorente, R. Rurali, and H. Tang. Single-molecule manipulation and chemistry with the STM. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 17(13):S1049–S1074, (2005).
59. A. Troisi, M.A. Ratner, and A. Nitzan. Vibronic effects in off-resonant molecular wire conduction. *J. Chem. Phys.*, 118:6072–6082, (2003).
60. M. Galperin, M.A. Ratner, and A. Nitzan. Inelastic electron tunneling spectroscopy in molecular junctions: Peaks and dips. *J. Chem. Phys.*, 121(23):11965–11979, (2004).
61. M. Galperin, M.A. Ratner, and A. Nitzan. On the line widths of vibrational features in inelastic electron tunneling spectroscopy. *Nano Lett.*, 4(9):1605–1611, (2004).
62. S. Gao, M. Persson, and B.I. Lundqvist. Atomic switch proves importance of electron-hole pair mechanism in processes on metal surfaces. *Solid State Commun.*, 84(3):271–273, (1992).
63. S. Gao. Heating and breaking of ad-molecule bond by inelastic tunneling. *Surf. Sci.*, 313(3):448–458, (1994).
64. S. Tikhodeev, M. Natario, K. Makoshi, T. Mii, and H. Ueba. Contribution to a theory of vibrational scanning tunneling spectroscopy of adsorbates: Nonequilibrium Green’s function approach. *Surf. Sci.*, 493:63–70, (2001).
65. T. Mii, S.G. Tikhodeev, and H. Ueba. Theory of vibrational tunneling spectroscopy of adsorbates on metal surfaces. *Surf. Sci.*, 502:26–33, (2002).
66. T. Mii, S.G. Tikhodeev, and H. Ueba. Spectral features of inelastic electron transport via a localized state. *Phys. Rev. B*, 68(20):205406, (2003).
67. P.I. Arseyev, N.S. Maslova Effects of electron-phonon interaction in tunneling processes in nanostructures. *Письма в ЖЭТФ*, 82(5):331–335, (2005).
68. P.I. Arseyev, N.S. Maslova Tunneling current induced phonon generation in nanostructures. *Письма в ЖЭТФ*, 84(2):99–104, (2006).
69. D.M. Newns. Self-consistent model of hydrogen chemisorption. *Phys. Rev.*, 178:1123–1135, (1969).
70. R.E. Walkup, D.M. Newns, and Ph. Avouris. Role of multiple inelastic transitions in atom-transfer with the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 48(3):1858–1861, (1993).
71. M. Brandbyge and P. Hedegard. Theory of the Eigler switch. *Phys. Rev. Lett.*, 72(18):2919–2922, (1994).
72. B.N.J. Persson and Ph. Avouris. Local bond breaking via STM-induced excitations: The role of temperature. *Surf. Sci.*, 390(1-3):45–54, (1997).

73. Л.В. Келдыш и С.Г. Тиходеев. Интенсивная поляритонная волна вблизи порога стимулированного рассеяния. *ЖЭТФ*, 63:1086–1096, (1986).
74. F.E. Olsson, M. Persson, N. Lorente, L.J. Lauhon, W. Ho, and P. Sabatier. STM images and chemisorption bond parameters of acetylene, ethynyl, and dicarbon chemisorbed on copper. *J. Phys. Chem. B*, 106(33):8161–8171, (2002).
75. T.S. Marinova, P.K. Stefanov. Adsorption and thermal evolution of acetylene on a Cu(100) surface. *Surf. Sci.*, 191(1–2):66–74, (1987).
76. N.R. Avery. Adsorption and reactivity of acetylene on a copper(110) surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 107(23):6711–6712, (1985).
77. L.J. Lauhon and W. Ho. Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy: CO on Cu(001) and Cu(110). *Phys. Rev. B*, 60(12):R8525–R8528, (1999).
78. K. Motobayashi, Y. Kim, H. Ueba, and M. Kawai. Insight into action spectroscopy for single molecule motion and reactions through inelastic electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 105(7):2–5, (2010).
79. L.J. Lauhon and W. Ho. Effects of temperature and other experimental variables on single molecule vibrational spectroscopy with the scanning tunneling microscope. *Rev. Sci. Instr.*, 72(1):216, (2001).
80. M. Parschau, D. Passerone, K.-H. Rieder, H.J. Hug, and K.-H. Ernst. Switching the chirality of single adsorbate complexes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 48(22):4065–4068, (2009).
81. V. Simic-Milosevic, M. Mehlhorn, K.-H. Rieder, J. Meyer, and K. Morgenstern. Electron induced ortho-meta isomerization of single molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 98(11):116102, (2007).
82. B. Neu, G. Meyer, and K.-H. Rieder. Controlled vertical and lateral manipulation of single atoms and molecules with the scanning tunneling microscope. *Mod. Phys. Lett. B*, 9(15):963–969, (1995).
83. T.C. Shen, C. Wang, G.C. Abeln, J.R. Tucker, J.W. Lyding, Ph. Avouris, and R.E. Walkup. Atomic-scale desorption through electronic and vibrational excitation mechanisms. *Science*, 268(5217):1590–1592, (1995).
84. T. Kumagai, M. Kaizu, S. Hatta, H. Okuyama, T. Aruga, I. Hamada, and Y. Morikawa. Direct observation of hydrogen-bond exchange within a single water dimer. *Phys. Rev. Lett.*, 100(16):166101, (2008).
85. H. Okuyama and I. Hamada. Hydrogen-bond imaging and engineering with a scanning tunnelling microscope. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 44(46):464004, (2011).

# Список рисунков

- 1.1 Рисунок из работы [22]. Процесс формирования надписи "I-V-M" с помощью сканирующего туннельного микроскопа. . . . . 11
- 1.2 Рисунок из работы [13]. (1) Схематическое изображение перскока атома ксенона с поверхности никеля. (2) Зависимость частоты перемещений атома ксенона между между поверхностью никеля и вольфрамовой иглой СТМ от величины туннельного тока  $I$ . . . . . 12
- 1.3 Рисунок из работ [3,13]. Зависимости  $I$ ,  $dI/dV$ ,  $d^2I/dV^2$  от напряжения для молекулы ацетилена на поверхности Cu(100). (1) игла-СТМ расположена над центром молекулы, (2) над поверхностью меди. Разность (1)-(2) на панелях В (для  $dI/dV$ ) и С (для  $d^2I/dV^2$ ) демонстрирует, соответственно, скачок и пик при напряжении 358 мэВ (стрелка), который соответствует моде растяжения С-Н связи. . . . . 13
- 1.4 Рисунок из работ [13,36]. Схематическое изображение этапов формирования единичной связи Fe(CO) с помощью отсоединения молекулы монооксида углерода от поверхности Ag(110) и ее прикрепления к атому железа. . . . . 15
- 1.5 Графики из работы [5]. (А) СТМ изображение двух молекул кислорода  $O_2$ , адсорбированных на поверхности платины (111). (Б) Зависимость туннельного тока при подаче импульса напряжения 300 мВ. Резкий скачок тока соответствует моменту диссоциации молекулы ( $t = 30$  мс). (В) После импульса напряжения получено новое СТМ-изображение, где вместо одной из молекул кислорода  $O_2$  зарегистрированы два атома кислорода. Кроме того, показано, что вторая молекула кислорода осталась на поверхности в исходном состоянии, что демонстрирует локальность приложения импульса напряжения. . . . . 16
- 1.6 График из работы [5]. Частота диссоциации  $R$  как функция туннельного тока  $I$  для различных значений напряжений на туннельном контакте. Сплошные линии - аппроксимация данных степенной функцией  $R \propto I^N$ , где  $N = 0.86 \pm 0.2$ ,  $1.86 \pm 0.2$  и  $2.96 \pm 0.3$  при напряжениях 0.4, 0.3 и 0.2 В. 17

- 1.7 График из работы [5]. Схематическое изображение потенциала, соответствующего внутримолекулярной связи между двумя атомами кислорода (сплошная линия). Активационный барьер соответствует разрыву химической связи между атомами кислорода и процессу диссоциации молекулы. Штрихованная линия соответствует гармоническому приближению данного потенциала, с некоторым числом уровней в данной потенциальной яме. Стрелками показаны различные типы когерентных процессов, которые соответствуют процессам надбарьерного возбуждения молекулы при различных напряжениях (i) 0.4, (ii) 0.3, and (iii) 0.2 В. . . . . 18
- 1.8 Графики из работы [3]. (А) Пример распределения времени, которое молекула проводит в измеряемом состоянии. Распределение аппроксимируется экспоненциальной функцией. Параметры эксперимента: напряжение 200 мВ, ток 1.9 нА, каждому временному интервалу на графике соответствует 12 мс. Анализ произведен по 88 временным интервалам, ошибки измерения получены из аппроксимации пуассоновским распределением. (Б) Частота вращения  $R$  как функция туннельного тока  $I$  для различных значений напряжения на контакте. Сплошные линии - аппроксимация данных степенной функцией  $R = I^N$ . (С) Зависимость степени процесса  $N$  от напряжения. Штрихованная вертикальная линия соответствует напряжению, выше которого процесс становится одноэлектронным. . . . . 20
- 1.9 Результаты из работы [4]. СТМ-изображение поверхности палладия с адсорбированными на нем молекулами монооксида углерода (А) до и (В) после приложения импульса напряжения к одной из адсорбированных молекул. Измерение положения молекулы с течением времени для двух случаев: (С) импульс напряжения меньше порогового значения, молекула не меняет своего положения с течением времени; (D) импульс напряжения выше порогового значения, молекула меняет положение случайным образом в направлении  $(1\bar{1}0)$  на поверхности палладия. . . . . 21
- 1.10 Результаты из работы [4] (а) Вероятность прыжков молекулы СО на Pd(110). (b) Частота прыжков молекулы в расчете на один туннелирующий электрон  $R$  для изотопов  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  и  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ . (С) Зависимость логарифмической производной  $d \log R/dV$  при туннельном токе 7 нА как функция напряжения смещения. (D) Частота прыжков как функция туннельного тока при  $V = 350$  мэВ. . . . . 23

- 1.11 Результаты из работы [8]. (а) Частота поворотов (в расчете на один туннелирующий электрон) как функция напряжения для молекул  $C_2H(D)_2$  на поверхности  $Cu(100)$ . Туннельный ток фиксирован и равен 40 нА. (б) Производная зависимостей на панели (а) по току. (в) Спектр неупругой электронной туннельной спектроскопии (STM-IETS)  $d^2I/dV^2$  для молекул  $C_2H(D)_2$ , снятый при модуляции напряжения в 5 мВ. (г) Схематические изображения равновесного положения молекулы ацетилена на  $Cu(001)$ . (д) СТМ-изображение молекулы ацетилена в двух эквивалентных положениях на поверхности меди. (е) Зависимость частоты поворота от величины туннельного тока, нормированная на число туннелирующих электронов, для напряжений 400 мВ, 449 мВ, 500 мВ, 600 мВ. . . . . 24
- 1.12 График из работы [14]. СТМ-изображение двух изомеров молекулы хлорнитробензола (а) орто-хлорнитробензола и (б) мета-хлорнитробензола; и их схематическое изображение на панелях (с) и (д) соответственно. . . . . 26
- 1.13 Графики из работы [14]. (а) Вероятность нахождения хлорнитробензола в конфигурации с высокой проводимостью. Аппроксимация данных производится экспоненциальной функцией. На вставке к графику приведена зависимость частоты изомеризации от величины туннельного тока в логарифмическом масштабе. (б) Зависимость частоты изомеризации (в расчете на один туннельный электрон) от величины напряжения смещения для двух изомеров молекулы хлорнитробензола. . . . . 27
- 2.1 Простейшая схема, описывающая туннелирование электронов между двумя берегами контактов через адсорбированную молекулу. . . . . 38
- 2.2 Схематическое изображение процесса некогерентного возбуждения колебательной степени свободы. Скорость рождения кванта колебаний обозначена вертикальной стрелочкой, направленной вверх, а скорость релаксации волнистой стрелочкой, направленной вниз. Потенциальная яма считается гармонической вплоть до высоты активационного барьера и содержит  $N$  колебательных уровней. . . . . 38
- 3.1 Рассчитанное равновесное положение молекулы  $C_2H_2$  на  $Cu(001)$ . . . . . 40
- 3.2 Схематическое изображение 12 колебательных мод ацетилена на  $Cu(001)$ . Красные и зеленые шары обозначают атомы углерода и кислорода адсорбированной молекулы ацетилена, голубые шары обозначают ближайшие атомы поверхности меди. . . . . 42

- 3.3 Коэффициент ангармонизма  $\mathcal{K}$  между симметричной моды растяжения C–H связи (а) симметричной моды № 1 и (б) асимметричной моды № 2 с остальными колебательными модами ацетилена  $C_2H_2$  на поверхности Cu(001); панели (с) и (d) соответствуют аналогичным колебательным модам растяжения C–D связи изотополога ацетилена  $C_2D_2$ . Номера на вертикальной и горизонтальной осях соответствуют колебательным модам из таблицы 3.1. Колебательная мода № 6 — мода асимметричного вращения молекулы, мода № 11 — мода вращения молекулы как целого. . . . . 45
- 3.4 Схема, описывающая туннелирование электронов между двумя берегами контактов через адсорбированную молекулу с несколькими колебательными модами, связанными между собой за счет ангармонизма. . . . . 49
- 3.5 Диаграммы, использованные для описания процессов возбуждения и релаксации колебательных мод адсорбата. (а) Диаграммы для расчета функции Грина высокочастотной колебательной моды, возбуждаемая за счет процесса неупругого рассеяния туннелирующих электронов на адсорбате. (б) Диаграммы для расчета функции Грина колебательной моды реакции, возбуждаемой за счет ангармонической связи с высокочастотной колебательной модой (третья диаграмма), и релаксирующей за счет образования электрон-дырочных пар (вторая диаграмма). . . . . 51
- 3.6 Схематичное изображение структуры подынтегрального выражения (3.39)  $\rho_{ph}^{(h)}(\varepsilon + \omega)\rho_{ph}^{(a)}(\varepsilon)\rho_{ph}^{(r)}(\omega)$ , где ширины всех плотностей состояний взяты равными 10 meV. . . . . 53
- 3.7 Схематичное изображение структуры подынтегрального выражения  $\gamma_{anh}^{(h)}(\omega)$  (3.54), где ширины всех плотностей состояний взяты равными 10 meV. 56
- 3.8 Схематическое изображение различных случаев преодоления активационного барьера: (а) потенциальный барьер  $\varepsilon_B < 2\Omega_r$ ; (б) потенциальный барьер  $2\Omega_r < \varepsilon_B < 3\Omega_r$ ; (в) потенциальный барьер  $3\Omega_r < \varepsilon_B$ . . . . . 58
- 3.9 Отношение скорости вращения к скорости туннелирования  $Y$  как функция напряжения для двух изотопологов ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности Cu(001). Символы соответствуют экспериментальным данным из работы [8]. Парциальные вклады процессов  $R_A(V)$ ,  $R_B(V)$  и  $R_C(V)$  (будет обсужден в следующей главе) в скорость вращения молекулы ацетилена  $C_2H_2$  показаны штрихованной, штрих-пунктирной и пунктирной линиями соответственно. Сплошные линии соответствуют сумме всех парциальных вкладов. . . . . 64

- 3.10 (a)-(b) Отношения скорости вращения к скорости туннелирования  $Y$  как функция туннельного тока для двух изотопологов ацетилена  $C_2H_2$  и  $C_2D_2$  на поверхности  $Cu(001)$ . Линии, результат аналитического расчета, соответствуют различным напряжениям:  $V = 400, 449, 500, 600$  мВ. Тонкие штрих-пунктирные линии показывают вклад от линейного  $R_A(I)$  и нелинейного  $R_B(I)$  парциальных процессов в суммарную скорость вращения молекулы при напряжении  $V = 600$  мВ. Точки на панели (a) соответствуют экспериментальным данным из работы [8]. На панели (c) представлена зависимость величины гибридизации молекулярной орбитали со степенями свободы иглы туннельного микроскопа  $\Delta_t$  от туннельного тока про различных напряжениях. . . . . 64
- 3.11 Зависимость отношения скорости вращения молекулы  $C_2D_2$  к скорости туннелирования  $Y$  как функция напряжения. Символы соответствуют экспериментальным данным из работы [8]. Парциальные вклады процессов  $R_A(V)$ ,  $R_B(V)$  и  $R_C(V)$  (будет обсужден в следующей главе) в скорость вращения молекулы ацетилена  $C_2H_2$  показаны штрихованной, штрих-пунктирной и пунктирной линиями соответственно. Сплошные линии соответствуют сумме всех парциальных вкладов. . . . . 66
- 4.1 Схематическое изображение процесса неупругого туннелирования электрона с рождением пары фононов с частотой  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ . Сплошная линия соответствует пропагатору электрона, находящемуся на орбитали адсорбата; волнистые линии соответствуют пропагаторам фононов. . . . . 69
- 4.2 Первые члены диаграммного ряда для фононной функции Грина  $D^{(1)}$ , комбинационному процессу возбуждения колебательной моды соответствует вторая диаграмма. Сплошная линия соответствует пропагатору электрону, находящемуся на орбитали адсорбата; волнистые линии соответствуют пропагаторам фононов. . . . . 71
- 4.3 Частота изомеризации  $Y$  молекулы  $SiC_6H_4NO_2/Cu(111)$  из мета- в орто- конфигурацию (квадраты) и из орто- в мета- конфигурацию (квадраты) как функция напряжения. Сплошные линии соответствуют расчету по формуле (4.21) со следующими параметрами модели:  $(K, \Omega_1 + \Omega_2, \gamma_c) = (2.9 \times 10^{-8}, 230, 1.64)$  и  $(3.3 \times 10^{-8}, 220, 3.3)$  для изомеризации из мета- в орто- конфигурацию (синяя линия) и из орто- в мета- конфигурацию (красная линия). Туннельный ток был зафиксирован равным  $I = 260$  нА, параметры гибридизации  $\Delta_t$  и  $\Delta_s$  обсуждены в тексте. . . . . 74
- 4.4 Данные расчета колебательных мод мета-хлорнитробензола методом функционала плотности, приведенные в работе [16]. в газовой фазе. . . . . 74

- 4.5 Схематичное изображение колебательных мод мета-хлорнитробензола из работы [14]: (а) мода растяжение С-С связи с энергией 180 мэВ, (б) мода покачивания молекулы хлора в плоскости молекулы с энергией 40 мэВ в газовой фазе. . . . . 75
- 4.6 Время, проведенное атомом хлора в мета- конфигурации при напряжении  $U = 230$  мВ как функция туннельного тока  $I$ . Параметры совпадают с использованными для расчета скорости изомеризации из мета- в орто- конфигурацию, изображенной на рисунке 4.3. На вставке изображена зависимость  $\Delta_t$  от величину туннельного тока, которая варьировалась для того, чтобы зафиксировать нужную величины туннельного тока при фиксированном напряжении. . . . . 77
- 4.7 Вероятность прыжков молекулы СО на поверхности Pd(110) привеличине тока 7 нА, рисунок из статьи [4]. . . . . 77
- 4.8 Зависимость упругой компоненты туннельного тока  $I_0$  и неупругой компоненты туннельного тока  $I_{inel}$  от величины напряжения для мета- и орто- конфигураций. Соответствующие величины порогов  $\Omega_1 + \Omega_1$  фиксированы значениями 230 мэВ и 220 мэВ соответственно, обратное время жизни когерентных фононов  $\gamma_c = 1.64$  мэВ и 3.3 мэВ соответственно. Величина суммарного тока фиксирована  $I_{tot} = I^{(0)} + I_{inel} = 260$  пА. Величина гибридизации адсорбата с металлом  $\Delta_s = 0.1$  мэВ обсуждалась в основном тесте, зависимость величины гибридизации адсорбата с иглой СТМ  $\Delta_t$  изменялась для фиксации полного тока, ее зависимость от напряжения представлена на вкладке. . . . . 78
- 4.9 Частота вращений изотопологов ацетилена на поверхности Cu(001): (а)  $C_2H_2$ ; (б)  $C_2D_2$ . Парциальные вклады линейного, нелинейного и комбинационного процессов даны синими, красными и зелеными линиями соответственно. . . . . 83
- 5.1 Схематическое изображение процесса (а) неадиабатического и (б) адиабатического туннелирования. Спрощенной линией изображена потенциальная поверхность электронной орбитали адсорбата с одним дополнительным электроном на орбитали  $\varepsilon_a^*$ , и после туннелирования электрона с оболочки в поверхность твердого тела  $\varepsilon_a$ . Штрихованные линии схематически соответствуют волновым функциям. . . . . 87
- 5.2 Первые члены диаграммного ряда для расчета функции Грина фононов. Поляризационные операторы соответствуют процессу неупругого туннелирования между иглой СТМ (или поверхностью) и орбиталью адсорбата. . . . . 90

- 5.3 (a) Схематическое изображение туннельного контакта для случая резонансного туннелирования. (b) Зависимость ширины плотности фононных состояний  $\gamma_{\text{ph}}(\omega)$  от величины собственной частоты колебаний молекулы. (c) Зависимость скорости генерации фононов  $\Gamma_{\text{iet}}(eU)$  от напряжения  $eU$ . На графиках (b) и (c) штрихованные линии соответствуют модели неадиабатического возбуждения колебательной моды адсорбата, а сплошные - адиабатического. Параметры использованные для расчета: энергия электронного уровня адсорбата  $\varepsilon_a = \varepsilon_F$ , ширина электронного уровня молекулы  $\gamma_s = 0.5$  эВ, собственная частота колебаний молекулы  $\Omega = 100$  мэВ, величина полного туннельного тока  $I_0 = 10$  нА, ширина зоны поверхности  $D = 2.5$  эВ. . . . . 95
- 5.4 (a) Схематическое изображение туннельного контакта для случая резонансного туннелирования. (b) Зависимость ширины плотности фононных состояний  $\gamma_{\text{ph}}(\omega)$  от величины собственной частоты колебаний молекулы. (c) Зависимость скорости генерации фононов  $\Gamma_{\text{iet}}(eU)$  от напряжения  $eU$ . На графиках (b) и (c) штрихованные линии соответствуют модели неадиабатического возбуждения колебательной моды адсорбата, а сплошные - адиабатического. Параметры использованные для расчета: энергия электронного уровня адсорбата  $\varepsilon_a = \varepsilon_F$ , ширина электронного уровня молекулы  $\gamma_s = 0.5$  эВ, собственная частота колебаний молекулы  $\Omega = 100$  мэВ, величина полного туннельного тока  $I_0 = 10$  нА, ширина зоны поверхности  $D = 2.5$  эВ. . . . . 95

# Список таблиц

3.1	Таблица из работы [35]. Рассчитанные методом функционала плотности и экспериментальные значения колебательных энергий, скоростей релаксации и моментов вращения изотопологов ацетилена $C_2H_2$ ( $C_2D_2$ ) на $Cu(001)$ . Моды вращения вдоль направления [001] отмечены жирным шрифтом. . . .	41
3.2	Параметры, использованные для расчета модели нелинейных пружин . . .	44
3.3	Сравнение энергий колебательных мод $\hbar\Omega_\nu$ (мэВ) молекулы ацетилена, рассчитанных методом функционала плотности (верхний ряд) и модельным расчетом (нижний ряд). . . . .	46
4.1	Возможные процессы, дающие вклад в комбинационный процесс возбуждения колебательных мод изотопологов ацетилена $C_2H_2$ и $C_2D_2$ на поверхности $Cu(001)$ . Номера, частоты и времена жизни колебательных мод соответствуют значениям, данным в таблице 3.1. . . . .	80

# Приложение А

## Схема расчета нормальных координат и коэффициентов ангармонизма

В этом разделе подробно описана схема расчета нормальных координат системы адсорбированной молекулы на металлической поверхности (рассмотрен случай ацетилена на поверхности меди) и соответствующих коэффициентов ангармонизма.

Считая сдвиг каждого атома от равновесной позиции  $\{\vec{R}_i\}$  равным  $\{\delta\vec{r}_i\}$ , и раскладывая потенциальную энергию молекулы  $U(\{\delta\vec{r}_i\})$  в ряд Тейлора, получим

$$U(\{\delta\vec{r}_i\}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 a_{ij}^{\alpha\beta} \delta r_i^\alpha \delta r_j^\beta + o(\|\delta r\|^2), \quad (\text{A.1})$$

где индексы  $i, j$  нумеруют атомы молекулы,  $\alpha, \beta$  – декартовы координаты,  $U_0$  – потенциальная энергия молекулы в равновесном состоянии, а коэффициенты  $a_{ij}^{\alpha\beta}$  есть матричные элементы Гесса

$$a_{ij}^{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \delta r_i^\alpha \partial \delta r_j^\beta} \right|_{r_i=R_i}. \quad (\text{A.2})$$

Уравнения движения сдвинутых атомов приобретают вид

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \delta r_i^\alpha = - \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 a_{ij}^{\alpha\beta} \delta r_j^\beta, \quad (\text{A.3})$$

где  $m_i$  есть масса атома  $i$  адсорбированной молекулы. Для простоты мы не будем рассматривать колебательные моды субстрата (металлической поверхности), предполагая атомы меди бесконечно тяжелыми и закрепленными в равновесных положениях. Подставляя  $\delta r_i^\alpha = \xi_i^\alpha \exp(-i\omega t)$  в уравнения (A.3), получим  $3N = 12$  уравнений движения

$$m_i \omega^2 \xi_i^\alpha - \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 a_{ij}^{\alpha\beta} \xi_j^\beta = 0. \quad (\text{A.4})$$

Для того, чтобы определить нормальные моды системы, необходимо решить секулярное уравнение

$$\text{Det} \left| m_i \omega^2 \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - a_{ij}^{\alpha\beta} \right| = 0. \quad (\text{A.5})$$

Для оценки коэффициентов ангармонизма связи между различными модами разложим потенциальную энергию до следующего порядка малости:

$$U(\{\delta\vec{r}_i\}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta=1}^3 a_{ij}^{\alpha\beta} \delta r_i^\alpha \delta r_j^\beta + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k}^N \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^3 b_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \delta r_i^\alpha \delta r_j^\beta \delta r_k^\gamma + o(\|\delta r\|^3). \quad (\text{A.6})$$

После поворота в базис нормальных координат мы получим

$$U(\{\delta\vec{q}_i\}) = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{3N} \omega_m^2 \delta q_m \delta q_m + \frac{1}{6} \sum_{m,m',m''=1}^{3N} \mathcal{K}_{m,m',m''}^{(c)} \delta q_m \delta q_{m'} \delta q_{m''} + o(\|\delta q\|^3). \quad (\text{A.7})$$

где  $\{\delta\vec{q}_i\}$  – набор нормальных координат - решений секулярного уравнения (A.5), и  $\mathcal{K}^{(c)}$  – классический коэффициент ангармонизма связи между колебательными модами системы. Преобразование от исходных декартовых координат к базису нормальных координат имеет вид

$$\mathcal{K}_{m,m',m''}^{(c)} = \sum_{i,j,k}^N \sum_{\alpha,\beta,\gamma=1}^3 b_{ijk}^{\alpha\beta\gamma} \frac{e_{m,i}^\alpha}{\sqrt{m_i}} \frac{e_{m',j}^\beta}{\sqrt{m_j}} \frac{e_{m'',k}^\gamma}{\sqrt{m_k}} \quad (\text{A.8})$$

где  $e_{m,i}^\alpha$  – элемент собственного вектора для нормальной координаты  $\delta q_m$  и сдвига атома  $i$  в направлении  $\alpha$ :  $\delta r_i^\alpha - \delta q_m = \sum_{i,\alpha} e_{m,i}^\alpha \delta r_i^\alpha$ .

Для того, чтобы проквантовать колебательные моды, введем безразмерный вектор сдвига  $\delta\tilde{q}_m$  так, чтобы получить  $\delta q_m = \delta\tilde{q}_m \sqrt{\hbar(2\omega_m)^{-1}}$  и перейти каноническим образом к операторам  $\delta\tilde{q}_m \rightarrow \delta\hat{q}_m$ . Таким образом можно ввести операторы рождения  $b_m^\dagger$  и уничтожения  $b_m$  соответствующей колебательной моды, а кубический член в уравнении (A.7) привести к следующему виду:

$$H_{\text{anh}} = \frac{1}{6} \sum_{m,m',m''=1}^{3N} \mathcal{K}_{m,m',m''} (b_m^\dagger + b_m) (b_{m'}^\dagger + b_{m'}) (b_{m''}^\dagger + b_{m''}), \quad (\text{A.9})$$

где коэффициент ангармонизма связи  $\mathcal{K}_{m,m',m''}$  связан с соответствующим классическим прототипом как  $\mathcal{K}_{m,m',m''} = \mathcal{K}_{m,m',m''}^c \hbar^{3/2} (2\sqrt{2\omega_m\omega_{m'}\omega_{m''}})^{-1}$ .