

# Estimación del tiempo de residencia de un electrón en un alambre molecular\*

*Natalia León, Pedro Nieto y Vladimiro Mujica\*\**

*Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela,  
Apartado 47102. Caracas 1020-A, Venezuela.*

Recibido: 09-06-99 Aceptado: 07-08-01

## Resumen

Se presenta una estimación del tiempo de residencia de un electrón en un alambre molecular acoplado a dos electrodos. La estimación está basada en el cálculo del tiempo de vida media de un estado inicial correspondiente a un electrón en el electrodo donante, que evoluciona hacia un estado en el electrodo aceptor. Los tiempos de vida media se obtienen a partir del análisis del decaimiento de la probabilidad de transición. Esta probabilidad de transición se calcula directamente del propagador electrónico, el cual a su vez es la transformada de Fourier de la función de Green para el sistema combinado alambre-electrodos. Los resultados obtenidos para un modelo *tight-binding* de alambre molecular indican que los tiempos de residencia para el caso de superposición entre los niveles de energía del alambre y las bandas de los electrodos (régimen resonante) son sustancialmente mayores que los correspondientes al caso sin superposición (régimen no resonante). En ambas situaciones los tiempos son entre dos y tres órdenes de magnitud menores que los asociados a una vibración típica en un sólido. Ambos resultados son interpretados en el contexto del modelo de conducción desarrollado por Mujica y colaboradores.

**Palabras clave:** Alambre; molecular; residencia; tiempo; tránsito.

## An estimation of electron residence time on a molecular wire

### Abstract

We have estimated the residence time of an electron on a molecular wire coupled to two electrodes. The estimation is based on the calculation of the half-live time of an initial state in the donor electrode that evolves in time toward a state in the acceptor electrode. Half-live times are obtained through the analysis of the transition probability decay in time. The transition probability is calculated directly from the electronic propagator, which in turn is the Fourier transform of the Green's function for the combined wire-electrodes system. Our results for a tight-binding model of a molecular wire indicate that in the case of superposition between the wire energy levels and the bands of the electrodes (resonant regime) residence times are substantially larger than those corresponding to the case of vanishing superposition of energy

\* Trabajo presentado en el Primer Congreso Venezolano de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, del 7 al 12 de diciembre de 1997.

\* Autor para la correspondencia.

levels (non-resonant regime). In both situations, residence times are between two and three orders of magnitude larger than those associated to a typical vibration in a solid. These results are interpreted in the context of the conduction model developed by Mujica and co-workers.

**Key words:** Electron; molecular; residence; time; transit; wire.

## 1 Introducción

En una serie de artículos recientes (1-3), se ha desarrollado un formalismo para describir el transporte electrónico en un sistema mesoscópico consistente de dos nanoelectrodos y un alambre molecular. Este formalismo se basa en un modelo propuesto por Landauer en el cual la corriente es visualizada como un proceso de dispersión estacionario (4, 5). Modelos similares han sido empleados por otros autores (6, 7).

La corriente, para el régimen lineal en el voltaje, es expresada como el producto del cuadrado de la matriz de transición y las densidades espectrales de los electrodos, en el supuesto de que el contacto entre los electrodos y el alambre ocurre solamente a través de los sitios terminales del alambre. Este modelo ha sido empleado para describir algunos aspectos del proceso de formación de imágenes moleculares con el microscopio túnel de barrido (STM), y también para la construcción teórica de las curvas características Intensidad-Voltaje para un alambre molecular (3).

El cálculo de la matriz de transición requiere el evaluar la resolvente (función de Green) del hamiltoniano para el sistema combinado alambre-electrodos y, para modelos simples del alambre, esto puede hacerse exactamente. En este trabajo se explora la información en el dominio temporal contenida en la transformada de Fourier de la función de Green, la cual es el propagador electrónico del sistema. Nosotros hemos estudiado la evolución temporal de la probabilidad de transición de que un electrón que está inicialmente en un estado del electrodo donante se encuentre en el sitio final del

alambre al tiempo  $t$ . Este análisis permite calcular un tiempo característico de relajación que constituye una estimación del tiempo de residencia de un electrón en el alambre.

La estimación del tiempo de residencia electrónico en el alambre es tanto de interés teórico como en conexión con potenciales aplicaciones tecnológicas en electrónica molecular. Los modelos teóricos más ampliamente desarrollados, suponen que el paso electrónico ocurre en tiempos cortos comparados con los tiempos asociados a vibraciones en el alambre. Esto implica que el electrón en paso túnel esencialmente experimenta el potencial asociado a una con Figuración nuclear congelada y que los efectos debidos al acoplamiento electrón-fonón son pequeños. Desde el punto de vista de las aplicaciones, uno de los problemas más importantes a resolver en relación con el uso tecnológico de los nano-circuitos con alambres moleculares es la disipación de calor. El tiempo de residencia electrónico es una de las variables claves en determinar si la disipación ocurre preferencialmente en los electrodos o en el alambre.

Este artículo está organizado como sigue: en la Sección I se presenta la formulación teórica necesaria para la estimación del tiempo de residencia. En la sección II se presentan algunos de los elementos teóricos básicos para fundamentar el cálculo de la probabilidad de transición. Finalmente, la sección III está dedicada a la presentación de conclusiones y algunos elementos de discusión crítica de los resultados en atención a la controversia que existe en la literatura en relación a la definición y el cálculo de tiempos de paso túnel a través de barreras de potencial.

## 2 Teoría

### 2.1 Cálculo del tiempo de vida medio de un estado

De acuerdo a la mecánica cuántica, la probabilidad en encontrar a un sistema al tiempo  $t$  en un estado  $|\phi_b\rangle$ , dado que a  $(t = t_0)$  se encontraba en el estado  $|\phi_a\rangle$  está dada por (8)

$$P_{ba}(t, t_0) = \left| \langle \phi_b | \hat{U}(t, t_0) | \phi_a \rangle \right|^2, \quad [1]$$

donde  $\hat{U}(t, t_0)$  es el operador de evolución o propagador temporal, el cual para un hamiltoniano  $H$  independiente del tiempo es simplemente (8).

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{iH(t-t_0)}{\hbar}} \quad [2]$$

Para  $t > t_0$  es conveniente introducir el propagador avanzado (9).

$$G(t, t_0) = \theta(t - t_0) \hat{U}(t, t_0) \quad [3]$$

donde  $\theta(t - t_0)$  es la función escalón de Heaviside. Este propagador puede escribirse, utilizando propiedades bien conocidas de las transformadas de Fourier, como (8)

$$G(t, t_0) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon(t-t_0)} G(\epsilon), \quad [4]$$

donde  $G(\epsilon)$  es la resolvente o función de Green del hamiltoniano

$$G(\epsilon) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{\epsilon - \epsilon_n + i\eta} = \frac{1}{\epsilon - H + i\eta} = (\epsilon + i\eta - H)^{-1} \quad [5]$$

donde  $\eta$  es una variable introducida para garantizar la convergencia de la integral en [4] y se ha supuesto que el conjunto de esta-

dos  $|\phi_n\rangle$  es la base de autoestados de  $H$ , con sus correspondientes autovalores  $\{\epsilon_n\}$ .

En términos del propagador avanzado, la probabilidad [1] puede expresarse como

$$P_{ab}(t) = |G_{ab}(t)|^2 \quad [6]$$

La aplicación de este formalismo al caso en que el estado inicial  $|\phi_a\rangle$ , está acoplado a un continuo de estados, conocido como el modelo de Wigner-Weiskopf, conduce al resultado de que la probabilidad de que el sistema permanezca en el estado  $|\phi_a\rangle$  al tiempo  $t$  está dada por

$$P_{aa}(t) = e^{-\Gamma_a t} \quad [7]$$

donde  $\Gamma_a$  es la velocidad de relajación o el inverso del tiempo de vida medio del estado  $|\phi_a\rangle$ . Este modelo es la base para estimar el tiempo de vida medio de un estado atómico acoplado a un continuo electromagnético (8, 9).

La idea principal de este trabajo consiste en extender el modelo de Wigner-Weiskopf al caso en que el estado inicial se identifica con un estado del electrodo, mientras que el final es un estado del alambre. La probabilidad [7] decae con el tiempo porque el continuo actúa como un sumidero de probabilidad. La estimación del tiempo de residencia se basa entonces en el estudio del decaimiento con el tiempo del propagador [6].

### 2.2 Función de Green y probabilidad de transición en un modelo *tight binding* del alambre

El modelo *tight-binding* para el alambre ha sido descrito en detalle (1, 2), en conexión con el cálculo de la corriente. Aquí sólo se indicarán los elementos necesarios para el cálculo de la función de Green y el propagador relevantes.

El alambre consiste de una colección de  $N$  sitios en una cadena unidimensional con un estado por sitio. El hamiltoniano para un alambre con sitios idénticos,  $H_M$

será aproximado por el modelo *tight binding* más simple que sólo toma en cuenta la interacción entre vecinos más cercanos

$$H_M = \epsilon_b \sum_{i=1}^N a_i^\dagger a_i + \beta \sum_{i=1}^{N-1} a_i^\dagger a_{i+1} + \text{complejo conjugado} \quad [8]$$

donde  $\epsilon_b$  es la energía por sitio y  $\beta$  es el acoplamiento entre sitios. Los operadores fermiónicos de aniquilación y creación obedecen las relaciones usuales de anticonmutación para bases ortonormales:  $[a_i, a_j^\dagger]_+ = \delta_{ij}$

En lo que sigue  $|i\rangle$  denota el estado inicial de un electrón en el electrodo donante, mientras que  $\{|1\rangle, \dots, |N\rangle\}$  indican estados en el alambre. El cálculo de la función de Green puede hacerse tomando como punto de partida la ecuación de Dyson (10)

$$G^o(\epsilon) = (\epsilon + i\eta - H^o)^{-1} \quad [9]$$

Donde  $G^o(\epsilon) = (i\eta - H^o)^{-1}$  y se ha supuesto una descomposición del hamiltoniano total electrodos-alambre en una suma de un hamiltoniano no perturbado,  $H^o$  correspondiente al alambre y los electrodos sin interacción entre sitios y un término de interacción  $V$ .

Dentro de las aproximaciones del modelo *tight binding*, y suponiendo que las interacciones directas entre los electrodos son despreciables, el elemento  $G_{iN}$  de la función de Green está dado por

$$G_{iN}(\epsilon) = G_{ii}^o(\epsilon) V_i G_{iN}(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_i^o} V_S G_{iN}(\epsilon), \quad [10]$$

donde  $\epsilon_i^o$  es la energía de un estado del electrodo y  $V_S$  es el acoplamiento entre un sitio del alambre y la superficie del electrodo.

El cálculo de la transformada de Fourier tiene un número de sutilezas mate-

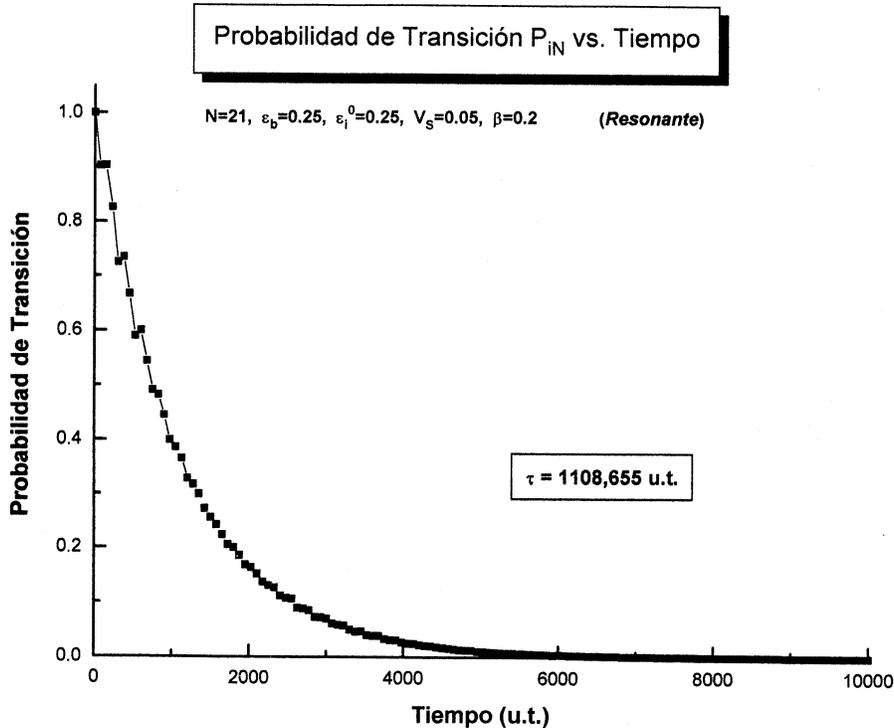


Figura 1a: Probabilidad de transición en régimen resonante versus tiempo para un alambre de 21 sitios. Se indican los valores de los parámetros ( $\epsilon_b, \epsilon_i^o, V_S, \beta$ ), descritos en el texto.

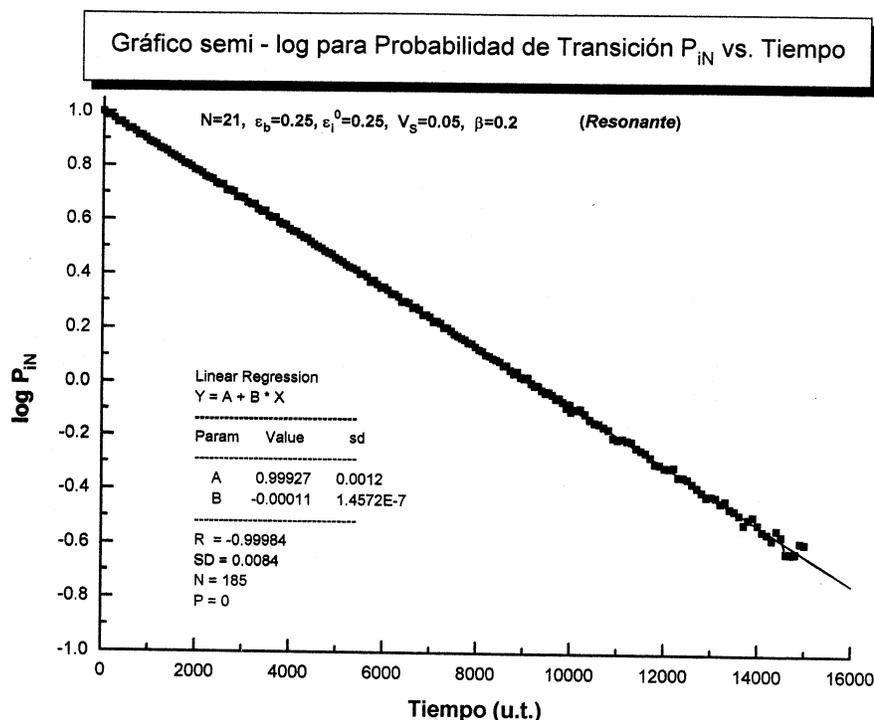


Figura 1b: Gráfico semi-log para el mismo caso considerado en la Figura 1a.

máticas que serán discutidas en otra publicación (11). Es suficiente con mencionar aquí que se requiere tener en cuenta el hecho de que el intervalo de variación de la energía  $\epsilon$  en [4] está restringido al ancho de banda de los electrodos. Como se detalla en la referencia (2), nosotros hemos empleado un modelo de quimisorción desarrollado por Newns (12) para describir la interacción entre el alambre y el electrodo. En este modelo las bandas de los electrodos son semi-elípticas y de ancho  $2\gamma$  ( $\gamma$  es la interacción entre sitios en el electrodo).

### 3. Resultados

Como ha sido discutido extensivamente en las referencias (1-3) la respuesta de un alambre molecular al paso de un electrón depende dramáticamente de la coincidencia entre la energía del electrón con la de los niveles de Fermi de los electrodos. Si estos niveles coinciden, el dispositivo (alambre más electrodos) está en régimen resonante; en

caso contrario se habla del régimen de operación no-resonante. En el modelo tratado en este artículo, la satisfacción de la condición de resonancia depende de la selección de los parámetros  $(\epsilon_b, \epsilon_i^0, V_s, \beta)$  definidos en la sección anterior. Este comportamiento de los dispositivos mesoscópicos es fácilmente entendible en términos de la naturaleza resonante del fenómeno túnel (1, 2).

La Figura 1a, presenta la probabilidad de transición  $P_{iN}(t)$  para un alambre de 21 sitios en régimen resonante, mientras que la Figura 1b presenta la misma información en un gráfico semi-logarítmico. Es evidente de estos dos gráficos que la probabilidad de transición decae exponencialmente con el tiempo, con una ley dada por

$$P_{iN}(t) = Ce^{-t/\tau} \quad [11]$$

donde  $C$  es una constante y  $\tau$ , que corresponde al tiempo de relajación de la distribución inicial, puede ser determinado por un ajuste de la curva. En el caso mostrado en la

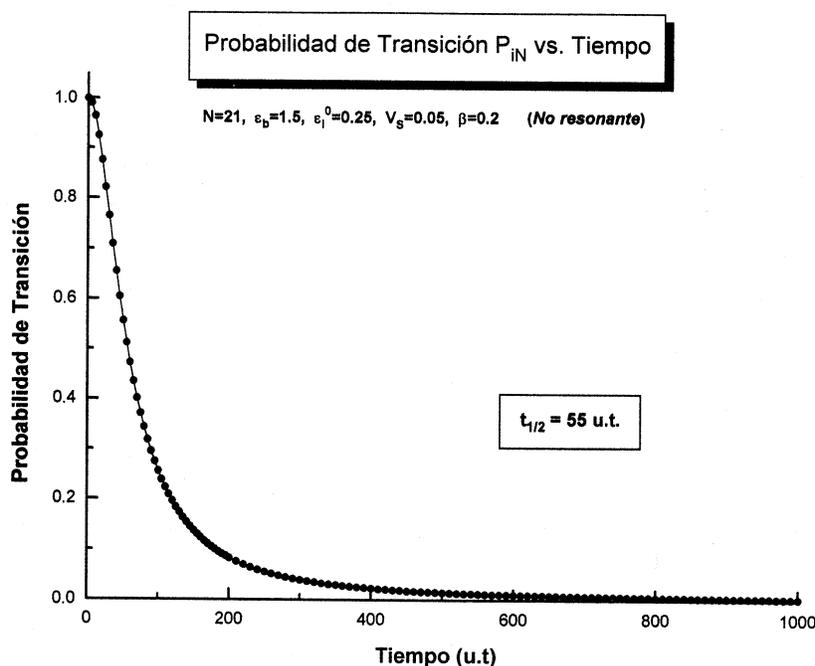


Figura 2a: Probabilidad de transición en régimen no resonante versus tiempo para un alambre de 21 sitios. Se indican los valores de los parámetros ( $\epsilon_b, \epsilon_i^0, V_g, \beta$ ), descritos en el texto.

Figura,  $\tau$  tiene un valor cercano a  $10^3$  unidades de tiempo (u.t). Como convertir estas unidades de tiempo adimensionales en tiempo real será discutido más adelante.

Las Figuras 2a y 2b, contienen las gráficas para el caso no resonante en un alambre de 21 sitios. A diferencia del caso resonante, el gráfico log-log de la Figura 2b muestra que el decaimiento de la probabilidad de transición no obedece una simple ley exponencial. Puede demostrarse, mediante un análisis de la transformada de Fourier que para tiempos largos el término dominante decae como  $t^{-2}$  (11).

A pesar de la ausencia de un decaimiento exponencial para el caso no resonante, es posible calcular del gráfico el valor del tiempo fraccional,  $t_{1/n}$ , el cual se define como el tiempo necesario para que la probabilidad de transición decaiga a una fracción  $1/n$  de su valor a  $t=0$ . En la Figura 2a se indica el valor de  $\tau_{1/2}$ , el cual puede compararse con  $\tau$  para el caso resonante.

El cálculo e interpretación física de los tiempos asociados a paso por efecto túnel de barreras, ha sido objeto de intensas discusiones en la literatura (13-18). Esto hace que la interpretación de los tiempos  $\tau$  y  $\tau_{1/2}$  no sea trivial. Parece sin embargo razonable pensar que los mismos constituyen aproximaciones al tiempo de residencia o tiempo de contacto del electrón con el alambre. Es claro que estos resultados no se refieren al paso de una partícula individual y que deben ser entendidos en el mismo sentido asociado a los tiempos de vida media de un estado cuántico, en el espíritu del modelo de Wigner-Weiskopf.

Con las reservas expresadas en el párrafo anterior, los resultados indican que, con el mismo orden de aproximación, el tiempo de residencia para el caso resonante es dos órdenes de magnitud mayor que para el caso no resonante. Físicamente, la variable determinante para que un sistema esté o no en resonancia es la diferencia de energía,  $\Delta$ , entre el nivel de Fermi de los electrodos y

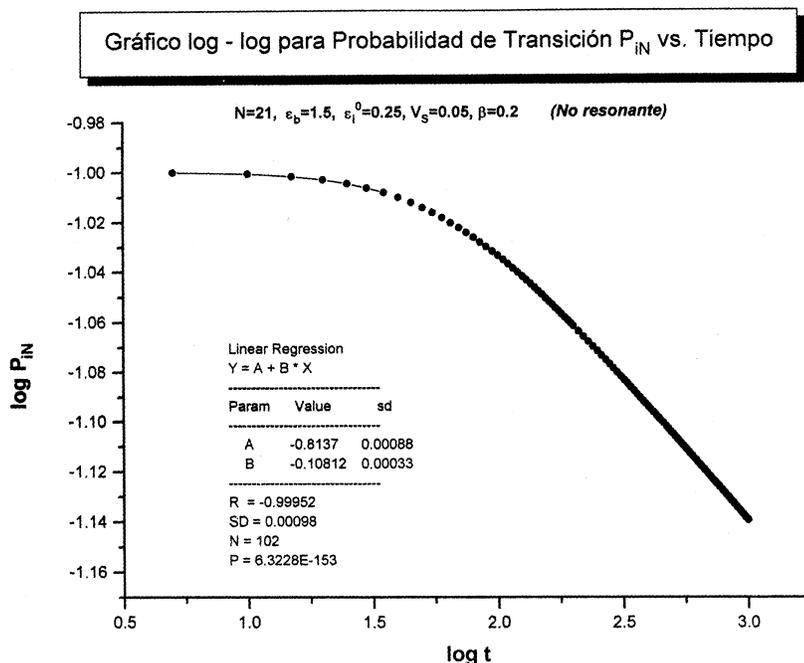


Figura 2b: Gráfico log-log para el mismo caso considerado en la Figura 2a.

los estados del puente o alambre molecular. Para un determinado valor de  $\Delta$ , y suponiendo que todos los estados del alambre tengan inicialmente la misma energía, el sistema estará en resonancia si la interacción entre sitios,  $\beta$ , es lo suficientemente grande como para que el ensanchamiento de la banda molecular, igual a  $4\beta$ , (10) sea mayor que  $\Delta$ .

Como consecuencia del análisis anterior se concluye que en el proceso no resonante no se acumula probabilidad en el alambre y el proceso de tránsito electrónico es mucho más rápido que en el caso resonante, para el cual la probabilidad de encontrar al electrón en el alambre es mucho mayor y el paso ocurre más lentamente. Resultados similares se obtienen a partir del estudio del decaimiento temporal de  $P_{if}(t)$ , la cual corresponde a la probabilidad de transición entre un estado en el electrodo donante y un estado en el electrodo aceptor. La razón de estudiar  $P_{iN}$  en lugar de  $P_{if}(t)$  es de rapidez computacional.

El resultado anterior parece contradecir lo indicado en la literatura (1-3, 7, 19, 20) en relación a que la conductancia en el régimen resonante es considerablemente mayor que en el no resonante. La respuesta a esta aparente paradoja está en que la magnitud que entra en el cálculo de la corriente es la probabilidad de transición por unidad de tiempo (1), la cual se obtiene integrando  $P_{if}(t)$  con una función apropiada de peso para la densidad de estados en el continuo (8, 21). Es evidente que el área bajo la curva de  $P_{iN}$  en el caso resonante es mayor que en el caso no resonante y, en consecuencia, la corriente asociada con el primer régimen será mayor.

### 3.1 Escalas de tiempo real y consideraciones finales

Como se mencionó anteriormente el tiempo de decaimiento está expresado en unidades de tiempo adimensionales. Para convertir estas en tiempo real es importante observar que todos los cálculos están realizados tomando como unidad de energía la magnitud  $2\gamma$  correspondiente al ancho de

banda del metal (12). Esto significa que la unidad de tiempo corresponde a  $\hbar/\gamma$ . Para un metal como oro, el ancho de banda es aproximadamente 10 eV, por lo que la unidad de tiempo es del orden de  $6,6 \times 10^{-16}$  seg o aproximadamente 1 femtoseg.

Basado en estas consideraciones, se llega a la conclusión de que los tiempos característicos asociados con la transferencia electrónica son del orden de  $10^{-13}$  y  $10^{-15}$  segundos para el régimen resonante y no resonante, respectivamente. Una vibración típica en un sólido tiene un límite de frecuencia inferior de unos  $10^{12}$  seg<sup>-1</sup>. Esto indica que los tiempos de residencia en régimen no resonante son considerablemente menores que los vibracionales y en consecuencia no debiera esperarse una interacción sustancial electrón-fonón. En el caso resonante la cercanía entre ambas cantidades es mayor por lo que procesos vibrónicos pueden ser de mayor importancia.

Las conclusiones de este trabajo indican que en primera aproximación el proceso de transporte de carga involucrado en alambres moleculares puede considerarse como un proceso puramente electrónico que no involucra la interacción vibrónica. Por otro lado, es claro que las aproximaciones utilizadas para describir la estructura electrónica del sistema y el hecho de que las ecuaciones consideradas en las referencias (1-3) sólo permiten calcular la conductancia en el límite de temperatura cero, dejan abierto un campo muy importante para estudiar el efecto de la interacción electrón-fonón sobre la corriente. Estudios preliminares en esta dirección han sido reportados recientemente (22, 21).

### Agradecimientos

V.M. desea agradecer el financiamiento del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas, Conicit, para la realización de esta investigación.

### Referencias Bibliográficas

- MUJICA V., KEMP M., RATNER M.A. *J Chem Phys* 101: 6849, 1994.
- MUJICA V., KEMP M., RATNER M.A. *J Chem Phys* 101: 6856, 1994.
- MUJICA V., KEMP M., ROITBERG A., RATNER M.A. *J Phys Chem* 104: 7296, 1996.
- LANDAUER R. *J Res Dev* 1: 223, 1957.
- LANDAUER R. *Phys Lett* 8a: 91, 1981.
- DATTA S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, New York (USA), 1995.
- JOACHIM C., VINUESA J.F. *Europhys Lett* 33: 635, 1996.
- COHEN-TANNOUDJI C., DIU B., LALOË F. *Quantum Mechanics*, John Wiley & Sons Inc., Paris, 1977.
- MUKAMEL S. *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*, Oxford University Press, New York (USA), 1995.
- ECONOMOU E.N. *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer-Verlag, Berlín, 1979.
- MUJICA V., NIETO P., LEÓN N. Manuscrito en preparación.
- NEWS D.M. *Phys Rev* 178: 1123, 1969.
- MACCOLL L.A. *Phys Rev* 40: 621, 1932.
- CONDON E.U. *Rev Mod Phys* 3: 76, 1974.
- BOHM D. *Quantum Theory*, Prentice Hall, New York, 1966.
- ALLCOCK G.R. *Ann Phys* 53: 253, 1969.
- ALLCOCK G.R. *Ann Phys* 53: 311, 1969.
- BUTTIKER M., LANDAUER R. *Phys Rev Lett* 49: 1739, 1982.
- DATTA S., SAMANTA M.P., TIAN W., DATTA S., HENDERSON J.I., KUBIAK C.P. *Phys Rev B* 53: R7626, 1996.
- TIAN W., DATTA S., HONG S., REIFENBERGER R., HENDERSON J.I., KUBIAK C.P. *J Chem Phys* 109: 2874, 1998.
- DAVYDOV A.S. *Quantum Mechanics*, NEO, Ann Arbor, 1966.
- OLSON M., MAO Y., WINDUS T., KEMP M., RATNER M., LEÓN N., MUJICA V. *J Phys Chem B* 102: 941, 1998.