

РЕЗОНАНСНАЯ ТУННЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ

Ф. И. Далидчик*, Б. А. Буданов, Н. Н. Колченко, Е. М. Балашов, С. А. Ковалевский

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 18 мая 2012 г.

В экспериментах с СТМ измерены туннельные спектры фосфорномолибденовой и фосфорномолибденованадиевых кислот. Установлен новый механизм формирования в туннельных наноконтактах отрицательных дифференциальных сопротивлений, общий для всех систем, в которых проявляется эффект локализации Ванье–Штарка. Построена модель двуцентрового неупругого резонансного туннелирования, позволяющая восстанавливать по спектрам значения энергетических параметров, электронных и колебательных.

1. ВВЕДЕНИЕ

Гетерополисоединения (ГПС) — обширный класс неорганических кислот и их солей с десятками и сотнями атомов кислорода и переходных металлов, образующих наноразмерные многозарядные анионы различных архитектур [1]. Давно известные как эффективные катализаторы, эти соединения в последнее десятилетие активно изучаются как новые перспективные наноматериалы [2, 3]. Значительная роль, которая отводится сегодня ГПС в науке, технике и медицине диктует необходимость их изучения на современном «одномолекулярном» уровне.

По основным геометрическим параметрам (размерам и форме) и по ширинам «запрещенных зон», ε_g , (щелям НОМО-LUMO) молекулы ГПС подобны фуллеренам и квантовым точкам. Последние активно изучаются методами СТМ–СТС. Однако результаты туннельного зондирования ГПС оказываются существенно отличными от хорошо известных результатов для других наночастиц. Недавно было обнаружено [4], что вопреки ортодоксальным представлениям физики СТМ при отрицательной полярности сканирования на топографических изображениях молекул ГПС видны не ионы кислорода, а ионы металла с незаполненными (при напряжениях $V = 0$) орбиталями. Неясными остаются и результаты измерений туннельных спектров ГПС. В работах [5–12] было установлено, что независимо

от химического состава, архитектуры и расположения зондируемых молекул в наноконтакте СТМ (на острие или на токопроводящей поверхности) туннельные спектры ГПС при измерениях на воздухе всегда содержат однотипные особенности — отрицательные дифференциальные сопротивления (ОДС). При этом на J – V -зависимостях (ВАХ) наноконтактов, содержащих молекулы ГПС, при некоторых напряжениях V_0 , разных для различных молекул, наблюдаются не ступеньки, характерные для фуллеренов [13] и квантовых точек [14], а одиночные максимумы тока, $J^* = J(V_0)$. Систематические измерения туннельных спектров ГПС различного состава и архитектур продемонстрировали, что при достаточно больших туннельных токах $J^* \sim 100$ нА в диапазоне напряжений от -1.5 В до 1.5 В все ОДС находятся на отрицательной полуоси ($V_0 < 0$) [5–10]. Значения V_0 в пределах точности экспериментов почти не зависят от базовых токов и напряжений, но коррелирует с ε_g и каталитической активностью соответствующих соединений [9, 10]. Для ГПС с меньшими ширинами ε_g и большей активностью значения V_0 меньше. Если оценивать ε_g по краю фотопоглощения, то наблюдается почти линейная зависимость: $V_0 \approx 0.5\varepsilon_g$ [15, 16].

Природа этих корреляций, которые были положены в основу метода тонкой подборки ГПС-катализаторов [10, 17], равно как и механизм формирования ОДС в туннельных спектрах этих соединений, представляющий самостоятельный интерес в связи с поисками новых элементов наноэлектроники [18],

*E-mail: domfdal@mail.ru

остаются до сих пор неизвестными. Восстановление энергетических параметров молекул ГПС по результатам их туннельного зондирования, соответственно, невозможно. Неисчерпаемый класс «натуральных» наночастиц — молекул ГПС — методам зондовой туннельной спектроскопии все еще недоступен. Возможный вариант решения стоящих здесь задач предлагается в настоящей работе.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

В работах [5–10], в которых при зондировании молекул ГПС применялись методы СТМ–СТС, эксперименты ставились на воздухе. Спектроскопические измерения проводились в интервалах напряжений не более 1.5–2 В (по модулю) при характерных значениях тока порядка 100 нА. Наши эксперименты, в основном, были поставлены в условиях ультравысокого вакуума ($P < 10^{-9}$ Торр). Для сравнения с результатами работ [5–10] мы проводили также измерения на воздухе, но в более широких пределах изменений фоновых токов и напряжений. В качестве ГПС использовались анионы фосфорномолибденовой (ФМК) и фосфорномолибденованадиевых (ФМВК) кислот со структурой Кеггина. Анионы осаждались на пиролитический графит (или на острие) из 0.01 молярных водных растворов.

Эксперименты ставились при комнатной температуре на установке, которая включала камеру с VT-STM «Omicron», камеру подготовки образцов к измерениям, а также комплекс оборудования, необходимого для очистки поверхностей и острий методами ионной бомбардировки и прогрева (800 К).

Методика экспериментов, выполнявшихся на воздухе, не отличалась от описанной в работах [5–10]. Методика экспериментов, выполнявшихся в условиях ультравысокого вакуума, была такой же, как в работе [19]. Острия в этом случае изготавливались электролитическим способом из поликристаллической вольфрамовой проволоки. Их очищали ионами аргона и импульсами тока ($V = 10$ В). Очищенные острия тестировались на бездефектных участках грани (0001) графита. Использовались две взаимодополняющие схемы измерений: «стандартная», при которых молекулы исследуемых соединений осаждались из 0.01 молярного водного раствора на графит, и «обращенная», при которой острия опускались в раствор. Затем в обоих случаях образцы высушивались на воздухе, перемещались в высоковакуумную установку и выдерживались в течение нескольких часов. По первой схеме на выбранных

участках графита, содержащих осажденные молекулы ГПС, осуществлялось топографическое сканирование, во время которого для некоторой сетки точек измерялись J – V -зависимости. При применении «обращенной» схемы острия после сушки на воздухе перемещались в камеру СТМ и после длительной выдержки в ультравысоком вакууме ($P < 10^{-9}$ Торр) проводились многократные измерения кривых $J(V)$ над различными точками совершенного участка графита. Результаты спектроскопических измерений от выбора схемы не зависели.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Пример характерного спектра, измеренного на воздухе, приведен на рис. 1. (На вставке к этому рисунку приведен спектр молекулы ФМК, полученный в работах [5, 6].) Примеры характерных спектров, полученных нами при измерениях в условиях ультравысокого вакуума (УВВ), приведены на рис. 2–5.

Отметим сходство и различия туннельных спектров кеггиновских структур при измерениях на воздухе с большими (~ 100 нА [5, 6]) и малыми (~ 5 нА) токами (см. рис. 1). В обоих случаях вблизи $V = -1$ В спектры содержат выраженные ОДС с отношениями «пик–долина», $K_{NDR} = J_M/J_{PH} \approx 2.5$ (J_{PH} — фоновый ток, $J_M = J(V_0)$). Спектр, измеренный при $J_M \approx 100$ нА, иных особенностей не имеет. Полученный нами спектр, который был изме-

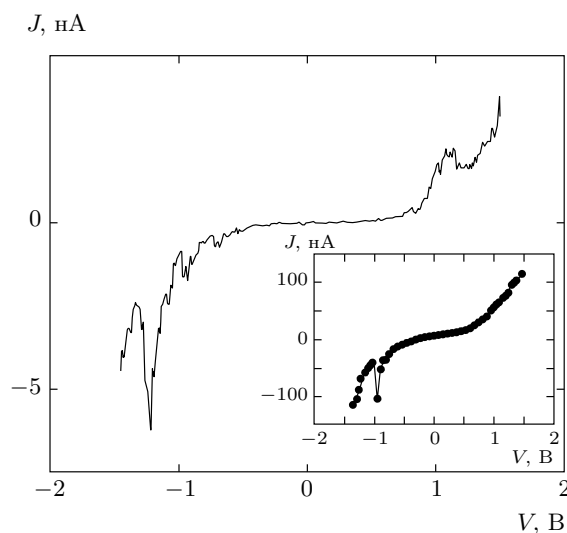


Рис. 1. Спектр ФМВК, измеренный на воздухе, при характерных значениях фонового тока $J_{PH} \approx 2$ нА. На вставке приведен спектр ФМК, измеренный в тех же условиях при $J_{PH} \approx 50$ нА [5, 6]

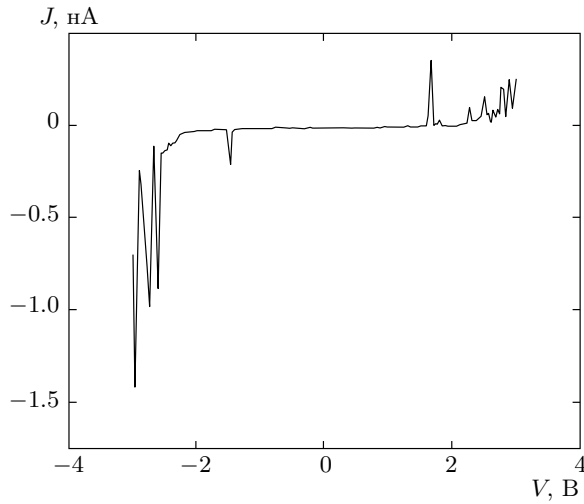


Рис. 2. Типичный спектр ФМК, измеренный в условиях УВВ, содержащий два типа ОДС

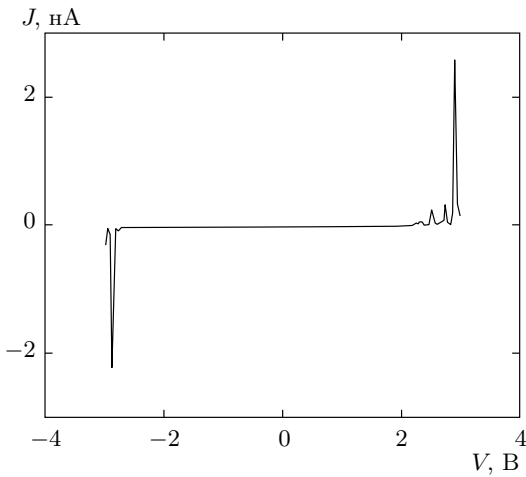


Рис. 3. Пример туннельного спектра ФМК, содержащего парные симметрично расположенные относительно $V = 0$ ОДС с anomalously большими значениями $K_{NDR} = J_M/J_{PH} \sim 100$ (УВВ-измерения)

рен при существенно меньших токах ($J_M \approx 2$ нА), более содержателен. На нем отчетливо видна вторая резонансная особенность (при $V_0 \approx 1.3$ В) и пара сателлитов, примыкающих к основному пику ОДС (вблизи $V_0 = -1.25$ В) со стороны меньших (по модулю) напряжений. В целом, эти особенности образуют серию почти эквидистантно расположенных ОДС: $V_{0,n} = -1.25 \text{ В} - n\delta V$, $\delta V \approx 0.25$ В, $n = 0, 1, 2$, которым можно сопоставить резонансные электронные переходы, упругие (при $n = 0$) и неупругие

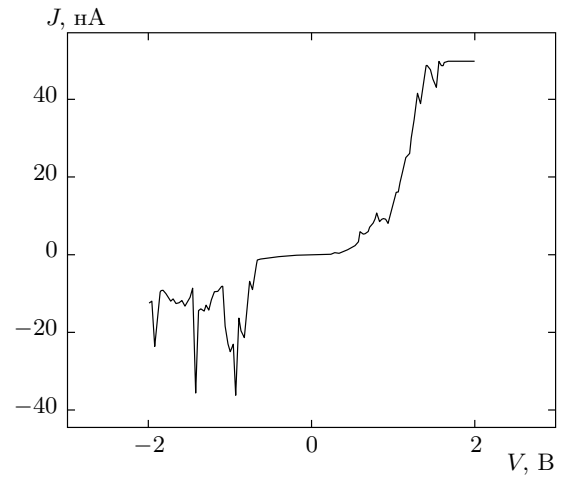


Рис. 4. Туннельный спектр, содержащий две группы эквидистантно расположенных ОДС, с большими $\delta V_1 \approx 0.5$ В и малыми $\delta V_2 \approx 0.2$ В расстояниями между линиями. (Спектроскопический «портрет» комплекса гидроксил-анион Кеггина ФМК). УВВ-измерения

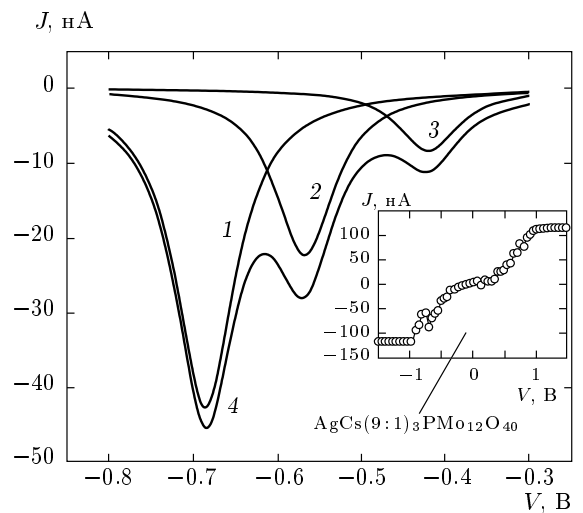


Рис. 5. Колебательная серия ОДС, восстановленная по результатам безвакуумных измерений туннельных спектров соли фосфоромолибденовой кислоты. (На вставке — исходный спектр, приведенный в работе [9].) 1 — пик основного ОДС, соответствующий упругому туннелированию; 2 — пик первого колебательного сателлита, соответствующий туннелированию с возбуждением одноквантового колебательного перехода; 3 — пик второго колебательного сателлита, соответствующий двухквантовому колебательному переходу; 4 — огибающая, воспроизводящая экспериментальную зависимость (после вычитания фона)

(при $n = 1, 2$), сопровождающиеся колебательным возбуждением ионной решетки.

Различие туннельных спектров, измерявшихся на воздухе при малых и больших туннельных токах, можно понять, если учесть, что в случае безвакуумных измерений при малых расстояниях между поверхностью и острием наноконтакты замыкаются водяными мостиками [19]. Поляризация воды, которую в простейшем приближении можно учесть, вводя диэлектрическую постоянную ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \approx 81$), меняет поле сил, определяющих траектории туннелирующих электронов. При соизмеримых размерах зондируемой молекулы ($D \approx 1$ нм) и протяженности мостика ($z < 1$ нм) основная часть падения напряжения (с точностью до нескольких процентов) будет приходиться, очевидно, на молекулу. Пренебрежимо слабая зависимость V_0 от базовых значений напряжения и тока, которая затрудняет решение спектроскопических задач, но позволяет выявлять отмеченные выше корреляции, в этих условиях достаточно очевидна. При малых токах, которые использовались нами, мостики, видимо, разрушаются. В контакте появляется зазор между молекулой и острием, на котором падает заметная часть полного напряжения. Смещение V_0 в сторону больших по модулю значений V подтверждает это предположение. Это смещение, а также «удвоение» ОДС (появление ОДС на положительной полуоси) и формирование в спектрах колебательных сателлитов можно рассматривать как косвенные указания на определяющую роль сильного поля в туннельном транспорте электронов в рассматриваемых наноструктурах. Дополнительные указания на эту роль можно найти, анализируя результаты аналогичных экспериментов, поставленных в условиях УВВ (см. рис. 2–5). В этих условиях, когда шумы и нестабильности оказываются менее существенными, спектроскопические измерения удается проводить в более широких интервалах изменений токов и напряжений, соответственно от 0.1 нА до 50 нА и от -3 В до 3 В.

Сопоставляя характерные особенности спектров, измеренных при различных значениях токов и напряжений, можно установить существование в туннельных спектрах ГПС особенностей двух типов (см. рис. 2). Одни особенности, парные или одиночные, регулярно появляются при $|V_0| < 2$ В, вторые — при $|V_0| > 2$ В. Масштабы ОДС второго типа были обычно много большими, чем первого. Здесь часто наблюдались пики, в том числе парные, с $K_{\text{NDR}} = J_M/J_{\text{PH}} \approx 30\text{--}40$. В отдельных случаях отношение K_{NDR} достигало значений порядка 10^2 (рис. 3). Для ОДС обоих типов были найдены приме-

ры серий эквидистантно расположенных пиков. Среди них примеры комбинированных серий, в которых просматривались группы пиков, разделенных интервалами $\delta V_1 \approx 0.5$ В, к которым примыкали группы пиков с $\delta V_2 \approx 0.2$ В. Все линии, когда они были достаточно хорошо разрешены по напряжению, имели симметричную форму, близкую к лоренцевской. Их положение зависело от фонового тока. Снижение J_{PH} , т. е. увеличение z , приводило к смещению V_0 в сторону больших (по модулю) напряжений ($d|V_0|/dJ_{\text{PH}} \approx 0.05$ В/нА). Отметим, наконец, что в варианте ток-высотной спектроскопии на зависимости J – z при выборе $V \approx V_0$ возможно было наблюдение резонансных максимумов с отношениями «пик–долина» до 10^2 и полуширинами $\delta z \approx 1\text{--}3$ Å.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ (ЛОКАЛИЗАЦИЯ ВАНЬЕ – ШТАРКА И АДСОРБЦИЯ ГИДРОКСИЛА)

Причины появления в туннельных спектрах ОДС активно обсуждаются в последнее десятилетие в связи с активными поисками нелинейных элементов наноэлектроники [18]. Один из наиболее часто встречающихся, легко опознаваемый по лоренцевской форме линии механизм формирования ОДС связан с эффектом просветления потенциальных барьеров при резонансном двуцентровом туннелировании. Этот эффект, предсказанный еще в работе [20], в последнее десятилетие стал часто привлекаться для интерпретации экспериментов с СТМ, в которых наблюдались ОДС (см., например, [21, 22]). При малых вероятностях актов отрыва и захвата электронов на отдельных центрах, которым соответствуют большие длительности пребывания электронов, ($\omega\tau > 1$, τ — время пребывания, ω — частота колебаний), если параметр Хуанга–Рисса $\alpha \neq 0$, процессы резонансного туннелирования, в том числе двуцентрового, должны сопровождаться колебательными переходами [23, 24]. Последние обычно проявляются эквидистантными сериями пиков на кривых dJ/dV – V , по которым восстанавливаются колебательные кванты [14]. Для этих случаев способ восстановления электронно-колебательных уровней по положению резонансных пиков известен [25]. Для ГПС, как это видно из примеров, приведенных на рис. 1–5, колебательные серии формируются непосредственно на кривых J – V . Способ восстановления электронно-колебательных уровней в этом случае может быть сформулирован лишь после иденти-

фикации электронных состояний, участвующих в двуцентровом (трехэтапном) переходе.

Существование двух типов ОДС указывает на возможное участие в процессе по крайней мере трех различных электронных состояний. Последние должны быть локализованы в различных областях и иметь уровни, энергии которых зависят от распределения поля в наноконтакте, т. е. от напряжения и взаимного расположения острия и молекулы.

Для ОДС первого типа (для которых $|V_0| < 2 \text{ В}$), коррелирующих с каталитической активностью и заперщенными зонами, по крайней мере одно из двух состояний должно быть локализовано внутри ГПС. В роли второго состояния могут выступать состояния электронов, захваченных гидроксильными группами. Последние, как было установлено недавно [26], адсорбируются на анионах Кеггина вблизи мостиковых ионов кислорода. Вопрос о существовании на гидроксильных группах локализованных состояний, уровни которых попадают в середину запрещенной зоны, на что указывают корреляции с оптическими спектрами, до настоящей работы оставался открытым.

Природа других состояний, участвующих в резонансном переносе электронов, должна быть, очевидно, иной. Она может быть установлена, если учесть, во-первых, общие особенности электронного и атомного строения всех ГПС, в которых наблюдались ОДС, и, во-вторых, принципиально важную и общую особенность спектроскопических измерений с применением СТМ. Последние всегда проводятся в условиях действия сильных электрических полей, $F \sim 10^7 \text{ В/см}$, достаточных для перестройки состояний зон НОМО-LUMO по механизму локализации Ванье – Штарка [19].

Все ГПС — с молекулярными размерами от единиц до нескольких десятков нанометров — имеют одинаковые «блоки», металлооксидные полиэдры, которые в зависимости от структуры соединяются между собой вершинами, ребрами или гранями [1]. Их электронные спектры также подобны — они имеют щели $\varepsilon_g \approx 2\text{--}3 \text{ эВ}$, краям которых в первом приближении соответствуют заполненные и не заполненные орбитали соответственно атомов кислорода и металла. При $V = 0$ все состояния делокализованы по эквивалентным атомам. Обменные интегралы (g), определяющие обменное расщепление состояний, локализованных на разных центрах, не превышают 0.1 эВ . Ясно, что в сильных электрических полях (при $F > g/D$, D — характерный размер аниона) обменные связи должны быть разорванными, т. е. все состояния периферийных атомов долж-

ны быть в той или иной степени локализованными. Энергетические уровни этих состояний, $\varepsilon_i^n(V, \mathbf{R}_i)$ оказываются зависящими от поля. Таким образом, в системе электронных уровней ГПС формируются две лестницы Штарка, разделенные энергетическим интервалом $\Delta \approx \varepsilon_g$. При некоторых напряжениях $V_0(z, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$, зависящих от вакуумного зазора z и координат центров локализации \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 , в системе электронных уровней появляются пересечения:

$$\varepsilon_i^n(V_0, \mathbf{R}_1) = \varepsilon_i^n(V_0, \mathbf{R}_2) \quad (1)$$

(n — индекс лестницы, т. е. типа иона, кислорода или металла, i — индекс уровня), открывающие каналы двуцентрового резонансного туннелирования, просветляющие нанокontakt и формирующие ОДС [20].

В случае ОДС, которым соответствуют пересечения электронных состояний, относящихся к лестницам Штарка, уравнение (1) может иметь решения лишь в области $V > \varepsilon_g$ ($e = m = \hbar = 1$). Для анионов ФМК ($\varepsilon_g \approx 2 \text{ эВ}$) отсюда следует ограничение $|V_0| > 2 \text{ В}$, что соответствует условиям формирования ОДС второго типа. В этом случае резонансные переходы электронов осуществляются в результате трех последовательных актов: перехода электрона из контакта с отрицательным потенциалом на ближайший ион кислорода (с вероятностью Γ_{in}), последующего перехода электрона на ближайший к противоположному контакту ион металла (с вероятностью $w_{ij} \sim g^2$) и заключительного перехода электрона на контакт, несущий положительный потенциал (с вероятностью Γ_{out}). Особенности топографических изображений [4] становятся в этом случае очевидными.

Форма особенности в случае двуцентрового резонансного туннелирования описывается выражением [19]

$$J = \text{const} \cdot g^2 \frac{\Gamma_{in} + \Gamma_{out}}{(\varepsilon_1(V) - \varepsilon_2(V))^2 + (\Gamma_{in} + \Gamma_{out})^2}. \quad (2)$$

Отсюда видно, что «качество» ОДС, если его оценивать по величине K_{NDR} , с увеличением z должно возрастать. Действительно, ток резонансно туннелирующих электронов J_r при $V = V_0(z)$

$$J_r(V_0(z)) \sim (\Gamma_{in} + \Gamma_{out})^{-1},$$

поэтому при любой полярности одна из вероятностей Γ_{in} или Γ_{out} , которая соответствует туннелированию через вакуумный зазор, с ростом z уменьшается. Ток резонансных электронов, соответственно, возрастает. Фоновый ток, т. е. суммарный ток нерезонансных электронов, напротив, с ростом z экспоненциально уменьшается, так что по мере роста

вакуумного зазора «качество» ОДС должно возрастать. Аномально большие значения $K_{NDR} \sim 10^2$, обнаруженные в наших экспериментах при малых фоновых токах (см. рис. 3), согласуются с этим выводом.

Здесь следует отметить, что в настоящее время к молекулярным системам, обладающим свойствами ОДС, проявляется повышенный интерес. Современные поиски нужных систем нацелены на случаи крупномасштабных множественных ОДС, которые не требуют низких температур и допускают подборку основных параметров. Туннельный наноконтакт, содержащий молекулу ГПС, представляет собой пример системы, в которой сочетаются все упомянутые функционально значимые свойства.

Установив природу состояний, участвующих в формировании ОДС различных типов, нетрудно сформулировать способ восстановления по спутникам колебательных квантов $\hbar\omega$ и соответствующих им параметров Хуанга–Рисса (параметров электронно-колебательных взаимодействий). Для этого нужно учесть частичное падение потенциала на зазоре между острием и наночастицей. Для ОДС второго типа можно воспользоваться результатами оптических измерений, которые определяют значения $\varepsilon_g \approx 2$ эВ [16]. Для спектра ФМК, приведенного на рис. 3, содержащего ОДС второго типа, имеем

$$\hbar\omega_1 \approx (\varepsilon_g/V_0)\delta V_2 \approx 0.13 \text{ эВ},$$

что близко к кванту колебаний кислорода, который хорошо известен из результатов ИК-измерений [7]. (Рассматривался случай $V_0 = 3$ В, $\delta V_2 = 0.22$ В.)

Аналогичным образом можно определить и кванты колебаний, соответствующих эквидистантным сериям на спектрах, содержащих ОДС первого типа. При этом следует учесть, что этим сериям, согласно предлагаемой модели, соответствуют пересечения уровня гидроксидов ε_0 с ближайшим к нему уровнем одной из лестниц Штарка. В зависимости от полярности приложенного напряжения и от расположения ОН в контакте вторым уровнем может быть либо верхний уровень лестницы Штарка от заполненных состояний, либо нижний уровень лестницы от незаполненных (металлических) состояний. Учитывая, что $\varepsilon_0 \approx (1/2)\varepsilon_g$, как это следует из корреляций ОДС с оптическими измерениями [10], при $\delta V_2 \approx 0.22$ В (см. рис. 1), для колебательного кванта в этом случае имеем $\hbar\omega_1 = 0.12$ эВ, что близко к значениям квантов колебаний мостикового кислорода ФМК.

Нужно отметить, что в тех случаях, когда падением напряжения вне зондируемого комплекса мож-

но пренебречь (это, как отмечалось выше, оправдано при больших фоновых токах, т. е. в контактах с водяными мостиками) значения ε_0 и $\hbar\omega_1$ могут быть найдены по спектрам непосредственно:

$$\varepsilon_0 \approx 2V_0, \quad \hbar\omega_1 \approx \delta V_2. \quad (3)$$

Продемонстрируем эту возможность на примере аниона соли $\text{AgCs}(9:1)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, безвакуумный спектр которого приведен на рис. 8 работы [9]. Аппроксимируя вклад резонансных электронов в полный ток тремя слагаемыми лоренцевской формы (см. рис. 5 настоящей работы), получаем: $\varepsilon_0 \approx 1.4$ эВ, $\hbar\omega_1 \approx 0.13\text{--}0.14$ эВ, что с точностью до нескольких процентов соответствует результатам УВВ-экспериментов. Аппроксимируя огибающую этой серии фактором Франка–Кодона [14], определим значение параметра Хуанга–Рисса $\alpha \approx 0.6$.

Установленная нами связь между параметрами ОДС второго типа, которые наблюдаются в безвакуумных экспериментах с большими токами (~ 100 нА) [5–10], и ширинами запрещенных щелей (3) дает простое объяснение корреляциям оптических и туннельных спектров [10, 16]. Поскольку хорошо известно, что для оксидных катализаторов ширины запрещенных зон коррелируют с каталитической активностью (см., например, [27]), становятся понятными и корреляции V_0 с каталитической активностью этих соединений.

Предположение о связи ОДС второго типа с комплексами ОН-анион Кеггина (в общем случае — с комплексами ОН-анион ГПС), позволяющее интерпретировать результаты ультравысоковакуумных и безвакуумных экспериментов, нуждается, естественно, в обосновании. Прямое подтверждение этого важного предположения дают примеры УВВ-спектров, содержащих эквидистантные серии ОДС с большими $\delta V_2 \approx 0.5$ В (см. рис. 4). При этом $\delta V_1 \approx 0.2$ В. ИК-спектр гидроксильных групп известен [26]. Используя значение $\hbar\omega_{\text{ОН}} = 3330 \text{ см}^{-1}$ как реперное, находим:

$$\hbar\omega_1 = \frac{\delta V_1}{\delta V_2} \hbar\omega_{\text{ОН}} \approx 0.08 \text{ эВ} = 650 \text{ см}^{-1},$$

что близко к линии ИК-спектра, соответствующей колебаниям мостикового кислорода ФМК [7]. При этом, в соответствии со сделанным выше предположением о присутствии в спектре зондируемого комплекса уровня состояния, локализованного на гидроксиде, значение ε_0 оказывается равным примерно половине ширины запрещенной зоны ($\varepsilon_0 \approx 0.75$ эВ).

С целью сопоставления результатов спектроскопических измерений, которые указывают на при-

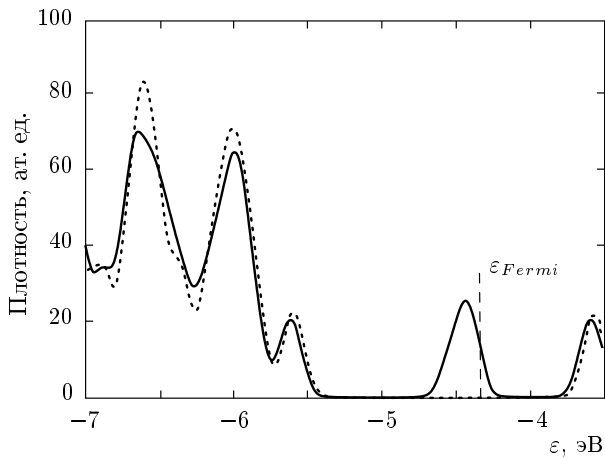


Рис. 6. Плотности электронных состояний аниона $\text{RMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ (пунктирная линия) и комплекса $\text{ONPRMo}_{12}\text{O}_{41}^{-3}$ (гидроксил-анион Кеггина ФМК) (сплошная линия), рассчитанные методом функционала плотности. (Пояснения в тексте)

существование на поверхности ГПС гидроксила, с теоретическими мы провели расчеты электронного строения анионов $\text{RMo}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ и комплексов $\text{ONPRMo}_{12}\text{O}_{41}^{-3}$, $\text{ONPW}_{12}\text{O}_{41}^{-3}$ в приближении функционала электронной плотности. (Расчеты осуществлялись с помощью пакета OpenMX версии 3.6 в приближении базиса численных атомно-центрированных орбиталей [28] и удвоенного минимального размера с включением поляризационных орбиталей.) Псевдопотенциалы были построены по схеме [29]. Обменно-корреляционный функционал РВЕ-типа [30] использовался в приближении локальной электронной плотности (LDA) без учета спин-поляризации.

Полученные результаты показали, что в обоих случаях при образовании комплексов ГПС-гидроксил (связанный с мостиковым кислородом [25]) в электронном спектре рассчитываемых систем появляются уровни, расположенные почти посередине запрещенной щели и соответствующие состояниям, локализованным на кислороде гидроксила (см. рис. 6).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем в заключение основные результаты работы.

1. Показано, что в сильных электрических полях, типичных для экспериментов с СТМ, туннельный транспорт электронов сквозь единичные молекулы

ГПС осуществляется в условиях локализации Ванье-Штарка, которая проявляется формированием на кривых J - V резонансных пиков (ОДС).

2. В безвакуумных и в ультравысоковакуумных экспериментах обнаружены примеры туннельных спектров ГПС (для молекул $\text{H}_3\text{RMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_5\text{RMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$), содержащих эквидистантные (колебательные) серии ОДС. Показано, что по положению и форме этих серий могут быть восстановлены три основных параметра зондируемых молекул — ширины ε_g «запрещенных» зон, колебательные кванты $\hbar\omega$ участвующих в переносе электрона мод и соответствующие им параметры Хуанга-Рисса α . Для молекул $\text{H}_3\text{RMo}_{12}\text{O}_{40}$ и $\text{H}_5\text{RMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ эти параметры оказываются приблизительно равными соответственно 2 эВ, 0.1 эВ и 0.3–0.5.

3. По спектрам, содержащим электронно-колебательные линии с $\hbar\omega \approx 0.4$ эВ, идентифицированы гидроксильные группы, образующие с ГПС комплексы со слабыми водородными связями. В туннельных спектрах обнаруженные комплексы проявляются формированием ОДС с $V_0 \approx -1.25$ эВ. Восстановленное по спектрам значение энергии электронного уровня гидроксила, $\varepsilon_0 \approx 0.75$ эВ, расположенного над верхним уровнем заполненных состояний аниона Кеггина, хорошо согласуется с результатами проведенных в работе расчетов *ab initio* и объясняет корреляции туннельных спектров ГПС с оптическими спектрами и каталитическими свойствами этих соединений.

4. Установлены условия, при которых туннельные наноконтакты, содержащие молекулы ГПС, обладают свойствами управляемых множественных ОДС с аномально большими (до 10^2) отношениями «пик-долина» при комнатных температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00494-а). Численные расчеты выполнены с использованием ресурсов МСЦ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Поп, *Гетерополи- и изополиметаллаты*, Наука, Новосибирск (1990).
2. N. Casañ-Pastor and P. Gómez-Romero, *Frontiers in Biosci.* **9**, 1759 (2004).
3. D.-L. Long and L. Cronin, *Chem. Europ. J.* **12**, 3698 (2006).
4. M. Ruben, J. M. Lehn, and P. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1 (2006).

5. I. K. Song and M. A. Barteau, *Langmuir* **20**, 1850 (2004).
6. I. K. Song, M. S. Kaba, and M. A. Barteau, *J. Phys. Chem.* **100**, 17528 (1996).
7. I. K. Song, M. S. Kaba, and M. A. Barteau, *J. Phys. Chem.* **100**, 19577 (1996).
8. I. K. Song, J. R. Kitchin, and M. A. Barteau, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **99**, 6471 (2002).
9. M. Kinne and M. A. Barteau, *Surface Sci.* **447**, 105 (2000).
10. I. K. Song, J. E. Lyons, and M. A. Barteau, *Catal. Today* **81**, 137 (2003).
11. А. М. Дыхне, С. Ю. Васильев, О. А. Петрий и др., *ДАН* **368**, 467 (1999).
12. I. Kovács, *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 623 (2007).
13. M. Grobis, A. Wachowiak, R. Yamachika et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 204102 (2005).
14. Z. Sun, I. Swart, Ch. Delerue et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 196401 (2009).
15. I. K. Song and M. A. Barteau, *J. Mol. Catal. A* **185**, 182 (2002).
16. M. H. Youn, D. R. Park, J. C. Jung et al., *Korean J. Chem. Eng.* **24**(1), 51 (2007).
17. J. H. Choi, D. R. Park, S. Park et al., *Catal. Lett.* **141**, 826 (2011).
18. *Introduction to Molecular Electronics*, ed. by G. Cuniberti, G. Fagas, and K. Richter, Springer, Berlin (2005).
19. Ф. И. Далидчик, Е. М. Балашов, Б. А. Буданов и др., *Хим. физика* **29**(11), 21 (2010).
20. Ф. И. Далидчик, В. З. Слоним, *ЖЭТФ* **70**, 47 (1976).
21. W. Luo and P. Avouris, *Science* **245**, 1369 (1989).
22. Y. Xue, S. Datta, S. Hong et al., *Phys. Rev. B* **59**, R7852 (1999).
23. Ф. И. Далидчик, *ЖЭТФ* **87**, 1384 (1984).
24. Ф. И. Далидчик, Б. Р. Шуб, *Российские нанотехнологии* **1**(1-2), 82 (2006).
25. Н. И. Сушко, О. Н. Третинников, *Ж. прикл. спектр.* **77**, 556 (2010).
26. Ф. И. Далидчик, Е. М. Балашов, С. А. Ковалевский, *Российские нанотехнологии* **4**(7-8), 87 (2009).
27. О. В. Крылов, *Гетерогенный катализ*, Академкнига, Москва (2004).
28. T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
29. I. Morrison, D. M. Bylander, and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **47**, 6728 (1993).
30. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).