

# ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ ЧЕРЕЗ МОЛЕКУЛУ: ЭФФЕКТЫ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ КОРРЕЛЯЦИЙ

Д. А. Маслов, Ю. Б. Кудасов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

## Введение

В результате достаточно быстрого развития молекулярной наноэлектроники в последние годы в руках исследователей оказались инструменты для изучения электронного транспорта через одиночные молекулы и кластеры. Заметную роль при исследовании этих процессов играет сканирующая туннельная микроскопия и развитие устройств с наноконтактами.

При протекании электрического тока через молекулу возникает ряд новых явлений, и, в частности, отрицательное дифференциальное сопротивление (ОДС) [1]. На основе этого эффекта могут быть построены различные устройства молекулярной электроники, такие как транзисторы, коммутаторы, элементы памяти и логические элементы. Очень важным обстоятельством является то, что этот эффект наблюдается при комнатных температурах, а характерная величина напряжения может составлять 1 В [1].

В настоящее время последовательное объяснение эффекта ОДС отсутствует. Рассматриваются различные механизмы его возникновения: деформация молекулы, изменение электронного спектра молекулы под действием сильного внешнего электрического поля и т. д. [2].

Электронные состояния молекулы, присоединенной к наноконтактам, сравнительно слабо связаны с электронами проводимости наноконтактов. В этих условиях сила кулоновских корреляций при транспорте заряда через молекулу оказывается значительно выше, чем в металле, поэтому существование участков вольт-амперной характеристики с ОДС может быть объяснено наличием сильных электронных корреляций.

## Формализм задачи. Результаты

Для демонстрации возможности корреляционного механизма ОДС используется модель магнитной молекулы, предложенная в статье [3]. Гамильтониан системы «молекула+контакты» имеет следующий вид:

$$H = \sum_{\sigma} \varepsilon_{\sigma} n_{\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow} + \sum_{\sigma; \mathbf{k} \in L, R} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{+} c_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\sigma; \mathbf{k} \in L, R} (V_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^{+} d_{\sigma} + \text{H.c.}) = H_m + H_c + H_i, \quad (1)$$

где  $\varepsilon_{\sigma}$  – энергия электрона со спином  $\sigma$ ,  $n_{\sigma}$  – оператор числа частиц уровне со спином  $\sigma$ ,  $U$  – параметр кулоновского взаимодействия,  $d_{\sigma}$ ,  $c_{\mathbf{k}\sigma}$  ( $d_{\sigma}^{+}$ ,  $c_{\mathbf{k}\sigma}^{+}$ ) – операторы уничтожения (рождения) электрона со спином  $\sigma$  на молекуле и контактах, соответственно. Общий гамильтониан (1) делится на три части – гамильтониан молекулы  $H_m$ , гамильтониан контактов  $H_c$  и оператор взаимодействия молекулы с контактами  $H_i$ , соответственно, волновые вектора электронов проводимости  $\mathbf{k}$  относятся к левому или правому контакту (индексы  $L$  и  $R$ ).

Для построения вольт-амперной характеристики системы «молекула+контакты» используется метод уравнений движения для функций Грина (ФГ). Согласно подходам Зубарева [4] и Церковникова [5] фурье-образ ФГ вида  $G(t) = \langle\langle A(t); B \rangle\rangle$  может быть определен из следующих уравнений:

$$\omega G(\omega) = \langle\langle [A; B]_{+} \rangle\rangle + \langle\langle [A; H]; B \rangle\rangle, \quad (2)$$

$$\omega G(\omega) = \langle\langle [A; B]_{+} \rangle\rangle - \langle\langle A; [B; H] \rangle\rangle, \quad (3)$$

где для удобства фурье-образы функций обозначены тем же способом, что и сами функции,  $A, B$  – произвольные операторы. Выражение  $[\dots]_{+}$  означает антикоммутатор,  $\langle\langle \dots \rangle\rangle$  – усреднение по закону распределения, соответствующему стационарному процессу. При помощи уравнений (2), (3) строится бесконечная система зацепляющихся друг за друга уравнений движения для ФГ.

Нами рассматривалась функция Грина вида  $G_{\sigma}(\omega) = \langle\langle d_{\sigma}; d_{\sigma}^{+} \rangle\rangle$ , которую удобно представить в следующем разложении:

$$G_{\sigma}(\omega) = \langle\langle d_{\sigma}; d_{\sigma}^{+} \rangle\rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle\langle n_{\sigma}^{\alpha} d_{\sigma}; n_{\sigma}^{\beta} d_{\sigma}^{+} \rangle\rangle = \sum_{\alpha, \beta} Y_{\alpha\beta\sigma}(\omega), \quad (4)$$

где индексы  $\alpha$  и  $\beta$  принимают значения из набора  $\{-1, +1\}$ . В последней формуле используются обозначения Хаббарда [6]:  $n_{\sigma}^{+1} = n_{\sigma}$ ,  $n_{\sigma}^{-1} = 1 - n_{\sigma}$ . Разложение (4) удобно тем, что запись уравнений движения для функций  $Y_{\alpha\beta\sigma}$  имеет достаточно простой вид. Действительно, используя уравнение (2) и учитывая, что

$$\left[ n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} d_{\sigma}; H_m \right] = (\varepsilon_{\sigma} + \delta_{+1\alpha} U) n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} d_{\sigma} \text{ и } \left[ n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right]_{+} = \delta_{\alpha\beta} n_{\bar{\sigma}}^{\alpha}, \text{ нетрудно получить}$$

$$g_{\sigma\alpha}^{-1} \gamma_{\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \delta_{\alpha\beta} \left\langle n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \right\rangle + \left\langle \left[ n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} d_{\sigma}; H_i \right]; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle, \quad (5)$$

где  $g_{\sigma\alpha} = (\omega - (\varepsilon_{\sigma} + \delta_{+1\alpha} U))^{-1}$ . Второе слагаемое в правой части уравнения (5) является поправкой более высокого порядка (ввиду малости коэффициентов  $V_{\mathbf{k}\sigma}$ ) по сравнению с  $\left\langle n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \right\rangle$ . Данную поправку можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \left\langle \left[ n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} d_{\sigma}; H_i \right]; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle = \\ & = \sum_{\mathbf{k}} \left[ (-\alpha V_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}) \Gamma_1 + \alpha V_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^* \Gamma_2 + V_{\mathbf{k}\sigma}^* \Gamma_3 \right], \end{aligned}$$

где введены обозначения  $\Gamma_1 = \left\langle c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^+ d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle$ ,  $\Gamma_2 = \left\langle d_{\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle$ ,  $\Gamma_3 = \left\langle n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} c_{\mathbf{k}\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle$ . Для введенных функций также могут быть записаны свои уравнения движения.

Ранее [7] бесконечная система уравнений движения для функции  $Y_{\alpha\beta\sigma}(\omega)$  была расцеплена нами в рамках подхода, предложенного Вингрином и Меером [3], при этом использовалось следующее приближение:

$$\begin{cases} \left\langle n_{\bar{\sigma}}^{\beta} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ d_{\sigma} \right\rangle \approx 0, \\ \left\langle c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx 0, \\ \left\langle d_{\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx 0, \\ \left\langle c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle n_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} \rangle \left\langle d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle. \end{cases} \quad (6)$$

В результате выражение для функций  $Y_{\alpha\beta\sigma}$ , с учетом приближения (6), имеет следующий вид:

$$Y_{\alpha\beta\sigma}(\omega) = \frac{\delta_{\alpha\beta} (A_{\sigma\bar{\alpha}} - B_{\sigma\bar{\alpha}}) \langle n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \rangle - \delta_{\bar{\alpha}\beta} B_{\sigma\bar{\alpha}} \langle n_{\bar{\sigma}}^{\bar{\alpha}} \rangle}{(A_{\sigma\alpha} - B_{\sigma\alpha})(A_{\sigma\bar{\alpha}} - B_{\sigma\bar{\alpha}}) - B_{\sigma\alpha} B_{\sigma\bar{\alpha}}}, \quad (7)$$

где  $A_{\sigma\alpha} = g_{\sigma\alpha}^{-1} - \Sigma_{0\sigma}$ ,  $B_{\sigma\alpha} = \alpha (\delta_{+1\alpha} \Sigma_{3\sigma} - \Sigma_{1\sigma})$ . Упомянутые здесь собственно-энергетические части имеют вид

$$\Sigma_{0\sigma} = \sum_{\mathbf{k} \in L, R} \frac{|V_{\mathbf{k}\sigma}|^2}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma}},$$

$$\Sigma_{i\sigma} = \sum_{\mathbf{k} \in L, R} a_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^{(i)} |V_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}|^2 \left( \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\sigma} + \varepsilon_{\bar{\sigma}} - \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}} + \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\sigma} - \varepsilon_{\bar{\sigma}} - U + \varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}} \right), \quad i = 1, 2, 3,$$

где  $a_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^{(1)} = f_{FD}(\varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\sigma}})$ ,  $a_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^{(2)} = 1 - f_{FD}(\varepsilon_{\mathbf{k}\bar{\sigma}})$ ,  $a_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^{(3)} = 1$ . Выражение (7) находится в согласии с результатами работы [3].

В дальнейшем выяснилось, что при данном подходе плотность состояний системы, определяемая через запаздывающую ФГ как  $\rho_{\sigma} = -\text{Im} G_{\sigma}^r / \pi$ , принимает отрицательные значения (здесь  $G_{\sigma}^r(\omega) = G_{\sigma}(\omega + i\eta)$ , где  $\eta \rightarrow +0$ ). В силу своего физического смысла плотность состояний должна быть неотрицательной функцией, что, в свою очередь, указывает на несостоятельность приближения (6).

Для решения задачи предлагается использовать иное приближение

$$\begin{cases} \left\langle c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^+ d_{\bar{\sigma}} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx 0, \\ \left\langle d_{\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} d_{\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx 0, \\ \left\langle c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma} d_{\bar{\sigma}}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx 0, \\ \left\langle d_{\bar{\sigma}}^+ c_{\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma}; n_{\bar{\sigma}}^{\beta} d_{\sigma}^+ \right\rangle \approx 0. \end{cases} \quad (8)$$

В этом случае решение получившейся системы имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} Y_{\sigma\alpha\beta} &= \frac{\delta_{\alpha\beta} \langle n_{\bar{\sigma}}^{\alpha} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\sigma} - \delta_{+1\alpha} U - \Sigma_{0\sigma}} \\ \text{и } G_{\sigma} &= \frac{1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\sigma} - \Sigma_{0\sigma}} + \frac{\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \varepsilon_{\sigma} - U - \Sigma_{0\sigma}}. \end{aligned} \quad (9)$$

При этом плотность состояний на молекуле, отвечающая электрону со спином  $\sigma$ , является комбинацией двух лорентцевских пиков со взаимозависимыми амплитудами

$$\rho_{\sigma} = \frac{1}{\pi} \left( \frac{(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle) \Gamma_{\sigma} / 2}{(\omega - \varepsilon_{\sigma})^2 + (\Gamma_{\sigma} / 2)^2} + \frac{\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle \Gamma_{\sigma} / 2}{(\omega - \varepsilon_{\sigma} - U)^2 + (\Gamma_{\sigma} / 2)^2} \right), \quad (10)$$

где  $\Gamma_{\sigma} = 2\pi \sum_{\mathbf{k} \in L, R} |V_{\mathbf{k}\sigma}|^2 \delta(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma})$ . Данная форма плотности состояний заведомо обеспечивает ее неотрицательность всюду на области определения.

Для полного задания функции Грина  $G_{\sigma}$  необходимо определить значения чисел заполнения  $\langle n_{\sigma} \rangle$ . Формальное выражение для их вычисления имеет вид

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\sigma}(\omega) \left( -\frac{\text{Im} G_{\sigma}^r}{\pi} \right) d\omega, \quad (11)$$

где  $f_{\sigma}(\omega)$  – функция распределения электронов в молекуле. Ввиду неравновесности (хотя и стационарности) изучаемого процесса использование равновесной функции распределения было бы физически некорректно.

Для определения неравновесной функции заполнения молекулярных уровней запишем уравнение движения (3) для ФГ, стоящей в правой части (5)

$$g_{\sigma\beta}^{-1} \left\langle \left\langle \left[ n_{\sigma}^{\alpha} d_{\sigma}; H_i \right]; n_{\sigma}^{\beta} d_{\sigma}^{+} \right\rangle \right\rangle = \left\langle \left\langle \left[ n_{\sigma}^{\alpha} d_{\sigma}; H_i \right]; n_{\sigma}^{\beta} d_{\sigma}^{+} \right\rangle \right\rangle_{+} - \left\langle \left\langle \left[ n_{\sigma}^{\alpha} d_{\sigma}; H_i \right]; \left[ n_{\sigma}^{\beta} d_{\sigma}^{+}; H_i \right] \right\rangle \right\rangle. \quad (12)$$

При раскрытии коммутаторов внутри последнего слагаемого в (12) видно, что существует только одна функция, содержащая пару операторов рождения и уничтожения. Пренебрегая функциями Грина более высокого порядка, содержащими 4 и 6 операторов рождения и уничтожения, получаем

$$\left\langle \left\langle \left[ n_{\sigma}^{\alpha} d_{\sigma}; H_i \right]; \left[ n_{\sigma}^{\beta} d_{\sigma}^{+}; H_i \right] \right\rangle \right\rangle \approx \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\sigma} V_{\mathbf{k}'\sigma}^{*} \left\langle \left\langle n_{\sigma}^{\alpha} c_{\mathbf{k}\sigma}; n_{\sigma}^{\beta} c_{\mathbf{k}'\sigma}^{+} \right\rangle \right\rangle.$$

Далее, процедуру расщепления можно осуществить следующим образом:

$$\left\langle \left\langle n_{\sigma}^{\alpha} c_{\mathbf{k}\sigma}; n_{\sigma}^{\beta} c_{\mathbf{k}'\sigma}^{+} \right\rangle \right\rangle \approx \delta_{\alpha\beta} \left\langle n_{\sigma}^{\alpha} \right\rangle G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega) \approx \delta_{\alpha\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \left\langle n_{\sigma}^{\alpha} \right\rangle g_{\mathbf{k}\sigma}.$$

Здесь мы заменили точную ФГ контактов, взаимодействующих с молекулой  $G_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(\omega) = \left\langle \left\langle c_{\mathbf{k}\sigma}; c_{\mathbf{k}'\sigma}^{+} \right\rangle \right\rangle$ , на ФГ  $g_{\mathbf{k}\sigma} = 1/(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma})$  изолированных контактов.

Теперь запишем уравнения (5) и (12) для опережающей и запаздывающей ФГ. Комбинируя их, мы получаем уравнения для спектральных функций  $A_{\sigma} = i(Y_{\alpha\beta\sigma}^r - Y_{\alpha\beta\sigma}^a)$  в следующей форме:

$$g_{\sigma\alpha}^{-2} A_{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}\sigma}|^2 \left\langle n_{\sigma}^{\alpha} \right\rangle A_{\mathbf{k}\sigma}^0, \quad (13)$$

где  $A_{\mathbf{k}\sigma}^0 = i(g_{\mathbf{k}\sigma}^r - g_{\mathbf{k}\sigma}^a)$ . Уравнения для лессерных функций Грина, схожие с (5) и (12), приводят к

$$g_{\sigma\alpha}^{-2} A_{\sigma} f_{\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} |V_{\mathbf{k}\sigma}|^2 \left\langle n_{\sigma}^{\alpha} \right\rangle A_{\mathbf{k}\sigma}^0 f_{FD}, \quad (14)$$

где  $f_{FD}$  – функция Ферми – Дирака. Сравнивая выражения (13) и (14), получаем функцию распределения в приближении квазиравновесия

$$f_{\sigma}(\omega) = \frac{\Gamma_{\sigma}^L(\omega) f_L(\omega) + \Gamma_{\sigma}^R(\omega) f_R(\omega)}{\Gamma_{\sigma}^L(\omega) + \Gamma_{\sigma}^R(\omega)}, \quad (15)$$

где параметры  $\Gamma_{\sigma}^{L(R)}(\omega) = \sum_{\mathbf{k} \in L(R)} |V_{\mathbf{k}\sigma}|^2 A_{\mathbf{k}\sigma}^0(\omega)$  следует расценивать как характеристику связи (пере-

крытия) определенного состояния на молекуле с соответствующим контактом (при этом  $\Gamma_{\sigma} = \Gamma_{\sigma}^L + \Gamma_{\sigma}^R$ ). Таким образом, используя выражения (11) и (15), можно вычислить числа заполнения уровней и полностью определить функцию  $G_{\sigma}$ .

Ток через молекулу вычисляется обычным способом [8]

$$I = \frac{e}{\hbar} \int \sum_{\sigma} \frac{\Gamma_{\sigma}^L \Gamma_{\sigma}^R}{\Gamma_{\sigma}^L + \Gamma_{\sigma}^R} (f_L - f_R) \left( -\frac{\text{Im} G_{\sigma}^r}{\pi} \right) d\omega. \quad (16)$$

Рассмотрим характерные особенности, возникающие на вольт-амперной характеристике, в ситуации, когда один из уровней сильно гибридован, а другой локализован (рис. 1). В расчетах для контактов мы руководствовались пределом широкой плоской зоны. Это значительно упрощает вычисления, так как величины  $\Gamma_{\sigma}^{L(R)}$  являются в этом приближении постоянными. На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики для случая симметричного соединения ( $\Gamma_{\sigma}^L = \Gamma_{\sigma}^R$ ) при различных значениях параметра локализации  $\kappa = \Gamma_{\downarrow}^{L(R)} / \Gamma_{\uparrow}^{L(R)}$ .

Полученные кривые ясно демонстрируют появление эффекта ОДС при уменьшении параметра  $\kappa$ . Эффект значительно усиливается, если локализованный уровень асимметрично присоединить к контактам. На рис. 2 представлены вольт-амперные характеристики для различных значений параметра асимметрии  $\eta = \Gamma_{\downarrow}^R / \Gamma_{\downarrow}^L$ . При уменьшении параметра

связи  $\Gamma_{\downarrow}^R$  локализованного уровня с правым контактом (уменьшении параметра асимметрии) величина тока после пика ОДС спадает практически до нуля. Моделирование производилось при следующих параметрах:  $\varepsilon_{\uparrow} = 0, 2$  эВ,  $\varepsilon_{\downarrow} = 0, 3$  эВ,  $T = 0, 025$  эВ,  $U = 1$  эВ и  $\Gamma_{\uparrow}^L = 0, 2$  эВ.

Для демонстрации природы эффекта мы построили серию кривых молекулярной плотности состояний при различных значениях напряжения (рис. 3). При приложении малого отрицательного потенциала к левому контакту уровень  $\sigma = \uparrow$  попадает в энергетический зазор между химическими потенциалами контактов  $\mu_L$  и  $\mu_R$  ( $U_{LR} = \mu_L - \mu_R$ ). Так как заселенность локализованного уровня  $\sigma = \downarrow$  близка к нулю, то нижняя хаббардовская подзона имеет наибольший возможный вес, поэтому ток быстро возрастает. При дальнейшем росте напряжения локализованный уровень входит в энергетический зазор, его заселенность растет, подавляя нижнюю хаббардовскую подзону первого уровня. Это приводит к эффекту ОДС, потому что ток через молекулу в большей части определяется первым делокализованным уровнем.

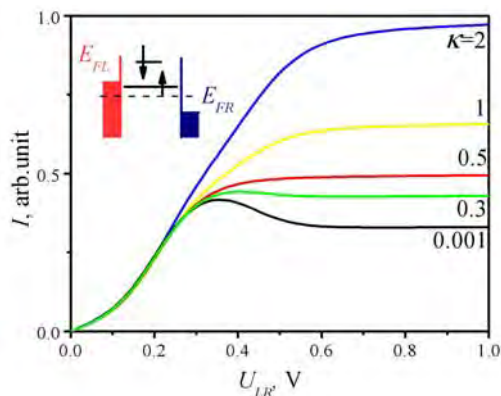


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики симметричного соединения с различными значениями параметра локализации  $\kappa$

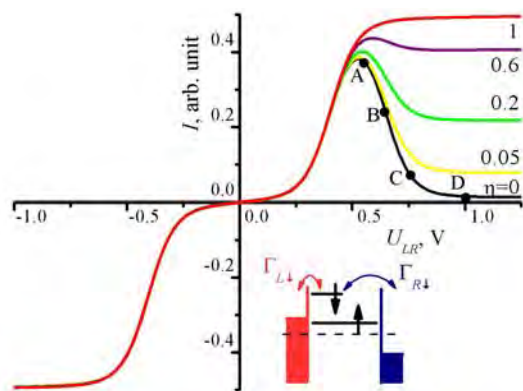


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики соединения с асимметричным локализованным уровнем

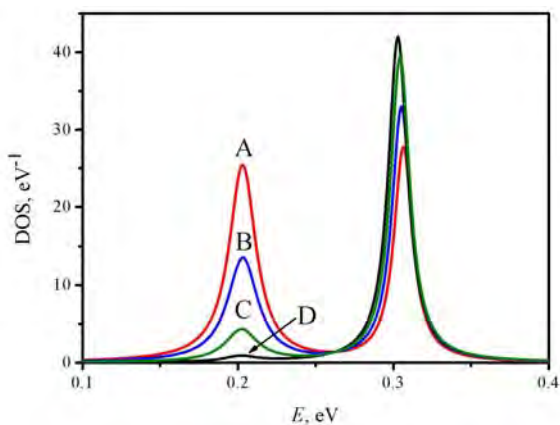


Рис. 3. Эволюция плотности состояний расширенной молекулы с изменением приложенного напряжения. Кривые соответствуют точкам А, В, С и D на рис. 2. Верхняя хаббардовская подзона не показана

## Заклучение

Ранее в работе [9] для анализа протекания тока в режиме сильных корреляций была предложена модель молекулы, состоящая из двух уровней, вырожденных по спину. Посредством феноменологического приема функция Грина системы «молеку-

ла+контакты» была определена при помощи стандартной теории возмущений, где оператор взаимодействия молекулы с контактами рассматривался как возмущение к невозмущенному состоянию молекулы, определяемому выражением. Однако, одним из условий применимости стандартной теории возмущений для функций Грина является требование квадратичности гамильтониана по операторам рождения и уничтожения, которое выполнено не было.

В настоящей работе исходной точкой нашего подхода был хаббардовский атомный предел [6], который позволяет вычислить функции Грина изолированной молекулы. Как в любой хаббардовской системе, подзоны являются мягкими, т. е. их спектральный вес меняется при изменении заполненности подзон из-за внутримолекулярных кулоновских взаимодействий. Как показано в рамках двухуровневой модели, локализованный уровень может блокировать транспорт через делокализованный посредством подавления его спектрального веса. В отличие от кулоновской блокады этот процесс не требует зарядки молекулы, но необходимо перераспределение заряда между хаббардовскими подзонами. Следует заметить, что предположенный механизм ОДС упускается в вычислениях посредством теории функционала плотности, которые составляют основу теоретических исследований квантового молекулярного транспорта.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Министерством образования и науки Российской Федерации.

## Литература

1. Cheng J., Wang W., Reed M. A et al. Room-temperature negative differential resistance in nanoscale molecular junctions // *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 77. P. 1224.
2. Datta S. Electrical resistance: an atomistic view // *Nanotechnology*. 2004. Vol. 15. P. S433.
3. Meir Y., Wingreen N. S., Lee P. A. Transport through a strongly interacting electron system: theory of periodic conductance oscillations // *Physical Review Letters*. 1991. Vol. 66. P. 3048.
4. Зубарев Д. Н. Двухвременные функции Грина в статистической физике // *УФН*. 1960. Т. LXXI. С. 71.
5. Церковников Ю. А. О методе решения бесконечных систем уравнений для двухвременных температурных функций Грина // *ТМФ*. 1981. Т. 49. С. 219.
6. Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // *Proceedings of the Royal Society of London*. 1963. Vol. 276. P. 238.
7. Маслов Д. А., Кудасов Ю. Б. Микроскопическая модель отрицательного дифференциального сопротивления в молекулярной проволоке // *Сборник докладов XV Нижегородской сессии молодых ученых*. Нижний Новгород: «Издательский салон», 2010. С. 50.

8. Jauho A.-P., Wingreen N. S., Meir Y. Time-dependent transport in interacting and noninteracting resonant-tunneling system. // *Physical Review B*. 1994. Vol. 50. P. 5528.

9. Кудасов Ю. Б. Корреляционный механизм отрицательного дифференциального сопротивления при протекании туннельного тока через проволоку // *Известия РАН. Сер. Физическая*. 2008. Т. 72. С. 189.