

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 538.935

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕЗОНАНСОВ И АНТИРЕЗОНАНСОВ
В КВАНТОВОМ ТРАНСПОРТЕ В ПРИСУТСТВИИ
СЛАБОГО МЕЖЭЛЕКТРОННОГО ОТТАЛКИВАНИЯ**И. Д. Копчинский^{1,2}, Н. М. Шубин¹

В работе проводится теоретическое рассмотрение взаимного влияния резонансов и антирезонансов в спектре пропускания модельного двухуровневого молекулярного проводника с учетом слабого межэлектронного отталкивания в первом порядке теории возмущений (в рамках диаграммной техники Келдыша). Известно, что в отсутствие взаимодействия в зависимости от топологии туннельной связи системы с электродами, в ней может наблюдаться резонанс Фано, образование связанного состояния в континууме и слияние резонансов. Эти интерференционные явления имеют важное значение для применений в молекулярной электронике, сенсорике, термоэлектричестве. Показано, что учёт слабого взаимодействия приводит к смещению всех резонансных особенностей в спектре пропускания к уровню Ферми в электроде. Общие выводы, полученные для двухуровневой модели, подтверждены расчётами на примере моделей молекул циклобутадиена и бензола.

Ключевые слова: молекулярная электроника, квантовая интерференция, межэлектронное взаимодействие.

1. Введение. Использование отдельных молекул в качестве базовых элементов представляет собой одно из перспективных направлений развития электроники, основанной на новых физических принципах (Beyond CMOS). Помимо таких преимуществ,

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: ilya.kopchinski@gmail.com.

² МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Россия, Москва.

как малый размер, химическая идентичность и стабильность, обещающих высокую скорость работы и воспроизводимость характеристик, ключевой их особенностью служит квантовая интерференционная природа переноса заряда [1, 2]. Стоит, однако, отметить, что, несмотря на постоянный прогресс в экспериментальной технике, практическое создание подобных устройств и интегральных схем на их основе существенно затруднено, прежде всего, в силу отсутствия возможности промышленной технологии контроля образования контакта между электродом и молекулой, что потенциально может быть решено с развитием литографии с атомной точностью [3–5].

Явления квантовой интерференции, такие как резонансное туннелирование и резонанс Фано, играют существенную роль в транспортных свойствах молекулярных проводников и могут, например, определять механизм работы диодов [6, 7] или переключателей на их основе [8–10]. Кроме того, интерференционные явления находят применение в сенсорах [11, 12], термоэлектрических преобразователях [13] и т. д. Более сложные эффекты взаимодействия резонансов друг с другом могут способствовать ещё более эффективной работе таких приборов. Так, например, эффект слияния резонансов [14, 15] может быть использован для более эффективного управления проводимостью, чем в традиционных кремниевых транзисторах [16]. Образование узких резонансов Фано из-за связанных состояний в континууме (ССК) [17] или кратных нулей пропускания (антирезонансов) может улучшить чувствительность сенсора или эффективность термоэлектрического преобразователя [18, 19].

Межэлектронное отталкивание может существенным образом менять характер переноса заряда в наноразмерных структурах, начиная от появления областей отрицательного дифференциального сопротивления на вольт-амперной характеристике (ВАХ) [20, 21] и вплоть до подавления проводимости в режиме кулоновской блокады [22, 23]. Сильное кулоновское отталкивание ложится в основу работы устройств одноэлектроники, таких как твердотельные одноэлектронные транзисторы, в которых носители заряда локализуются в наноразмерных проводниках [24, 25], примесных атомах в кремнии [20, 26, 27], наведённых квантовых точках [28, 29] и др. Столь значительное кулоновское взаимодействие проявляется в молекулярных проводниках, имеющих сильно локализованные электронные состояния, например, в металлоорганических комплексах [30–32]. В молекулярных проводниках на основе сопряженных углеводородов орбитали более делокализованы, вследствие чего многочастичные эффекты проявляют себя в меньшей степени [33, 34] и, зачастую, резонансные особенности пропускания качественно могут быть описаны без взаимодействия [35–38]. В данной работе мы проводим оценку вли-

яния слабого межэлектронного отталкивания на эффекты взаимодействия резонансов (образование ССК, слияние резонансов) и резонанс Фано в двухуровневом квантовом проводнике, а полученные выводы качественно подтверждаются на примере моделей молекул циклобутана и бензола.

2. Описание модели. Рассмотрим гамильтониан произвольной совокупности N молекулярных электронных состояний, туннельно связанных друг с другом и с квази-частицами в электродах-резервуарах:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{mol}} + \hat{H}^{\text{res}} + \hat{H}^{\text{int}}, \quad (1)$$

$$\hat{H}^{\text{mol}} = \sum_{i\sigma} \varepsilon_{i\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} T_{ij\sigma} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma \neq j\sigma'} U_{ij} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \hat{a}_{j\sigma'}^\dagger \hat{a}_{j\sigma'}, \quad (2)$$

$$\hat{H}^{\text{res}} = \sum_{\zeta \mathbf{k} \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}}^\zeta \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}, \quad \hat{H}^{\text{int}} = \sum_{\zeta i \mathbf{k} \sigma} (T_{i\mathbf{k}\sigma}^\zeta \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} + T_{i\mathbf{k}\sigma}^{\zeta*} \hat{a}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}), \quad (3)$$

где операторы $\hat{a}_{i\sigma}^\dagger$ и $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ рождает электрон в молекулярном состоянии $i = \overline{1, N}$ с энергией $\varepsilon_{i\sigma}$ и электронную квазичастицу с энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}}^\zeta$ в резервуаре $\zeta = L, R$, соответственно, $T_{ij\sigma}$ и $T_{i\mathbf{k}\sigma}^\zeta$ есть внутренние и внешние туннельные амплитуды, соответственно, а U_{ij} – кулоновские энергии. Выбор конкретных значений этих параметров может диктоваться, например, соответствием спектрам пропускания, полученным в ходе расчётов из первых принципов.

В настоящей работе ограничимся случаем *слабого отталкивания*, в котором учтём кулоновское взаимодействие по теории возмущений [39]. В первом порядке возникает не зависящий от энергии частицы вклад в её запаздывающую собственную энергию [40]:

$$\Sigma_{ij\sigma}^R(\omega) = T_{ij\sigma} - i(\Gamma_{ij\sigma}^L + \Gamma_{ij\sigma}^R) + \delta_{ij} \sum_{\sigma_1, k \neq i} U_{ik} \left(\mathcal{N}_{kk\sigma_1} - \frac{1}{2} \right) + U_{ij} \left(\mathcal{N}_{ij\sigma} - \frac{\delta_{ij}}{2} \right),$$

$$\Gamma_{ij\sigma}^\zeta \approx \pi \nu_0 T_{i\sigma}^\zeta T_{j\sigma}^{\zeta*}, \quad (4)$$

определяемый самосогласованными автокорреляторами $\mathcal{N}_{ij\sigma} = \langle \hat{a}_{j\sigma}^\dagger \hat{a}_{i\sigma} \rangle = \frac{-i}{2\pi} \int G_{ij\sigma}^<(\omega) d(\hbar\omega)$, где $G_{ij\sigma}^<(\omega)$ – фурье-образ кинетической (“меньшей”) функции Грина электрона с проекцией спина σ , переходящего между состояниями i и j . Кинетическая собственно энергетическая функция в первом порядке не получает кулоновского вклада:

$$\Sigma_{ij\sigma}^<(\omega) = 2i [\Gamma_{ij\sigma}^L n_L^0(\hbar\omega) + \Gamma_{ij\sigma}^R n_R^0(\hbar\omega)], \quad n_\zeta^0(\varepsilon) = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon + eV_\zeta}{k_B T_\zeta}\right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Темпы туннелирования $\Gamma_{ij\sigma}^\zeta$ в (4), (5) посчитаны в широкозонном приближении [41] и зависят от плотности состояний $v_0(\varepsilon_F)$ вблизи уровня Ферми, который для каждого электрода может быть сдвинут приложенным потенциалом V_ζ . Далее мы ограничимся рассмотрением системы при $T_L = T_R = 300$ К и симметричном напряжении смещения $V_R = -V_L = \frac{1}{2}V$. Строго говоря, при $V_L \neq V_R$ следует учитывать и наведенное перераспределение заряда, что потребовало бы самосогласованного решения электростатической подзадачи [42]. В настоящей работе мы не учитываем электростатический вклад, полагая, что система геометрически симметрична и приложенное симметричным же образом внешнее напряжение не приводит к сдвигу уровней.

Подстановка собственных энергий (4), (5) в уравнения Дайсона и Келдыша приводит к *самосогласованной* системе уравнений на набор \mathcal{N}_σ всех автокорреляторов:

$$G_{ij\sigma}^R(\omega) = \left[(G_\sigma^{R,0}(\omega))^{-1} - \Sigma_\sigma^R(\mathcal{N}_\uparrow, \mathcal{N}_\downarrow) \right]_{ij}^{-1}, \quad G_{ij\sigma}^\zeta(\omega) = [G_\sigma^R(\omega) \Sigma_\sigma^\zeta(\omega) G_\sigma^A(\omega)]_{ij}. \quad (6)$$

Особенности численного решения самосогласованной задачи (4)–(6) обсуждаются в [40]. Отметим, что самосогласованный численный поиск автокорреляторов требуется проводить отдельно для каждого заданного напряжения смещения [43].

Так как кулоновские диаграммы первого порядка не дают вклада в кинетическую собственную энергию (4), сохраняет свой смысл и формула для вероятности туннелирования $\mathcal{T}(\hbar\omega, V)$, выделяемая в подынтегральном выражении для туннельного тока:

$$I(V) = \frac{e}{h} \int \mathcal{T}(\varepsilon, V) (n_L^0(\varepsilon) - n_R^0(\varepsilon)) d\varepsilon, \quad \text{где } \mathcal{T}(\hbar\omega, V) = \sum_\sigma 4Tr[\Gamma_\sigma^L G_\sigma^R(\omega) \Gamma_\sigma^R G_\sigma^A(\omega)]. \quad (7)$$

Далее в настоящей работе будут анализироваться резонансные особенности $\mathcal{T}(\hbar\omega, V)$ и их проявление в ВАХ в присутствии слабого кулоновского отталкивания.

3. Взаимодействие резонансов в двухуровневой системе. Сначала рассмотрим, как слабое кулоновское отталкивание проявляет себя в модельной двухуровневой системе (рис. 1). Наличие всего двух локализованных состояний позволит нам аналитически объяснить особенности её коэффициента пропускания, прибегая к численным расчётам только для нахождения самосогласованных автокорреляторов и построения ВАХ.

Будем считать, что все туннельные амплитуды вещественны, внешние не зависят от спина и квазиимпульса зонного электрона \mathbf{k} и по модулю равны $|T_{ik\sigma}^\zeta| = |T_i^\zeta| = T$, а амплитуда внутреннего туннелирования равна $T_{12\sigma} = \tau$. Энергии уровней будем считать равными $\varepsilon_{1(2)} = \varepsilon_0 \mp \frac{1}{2}\Delta$, где ε_0 – среднее значение (возможно, не совпадающее с уровнем Ферми), а Δ – отстройка. Для молекулярных систем характерны значения

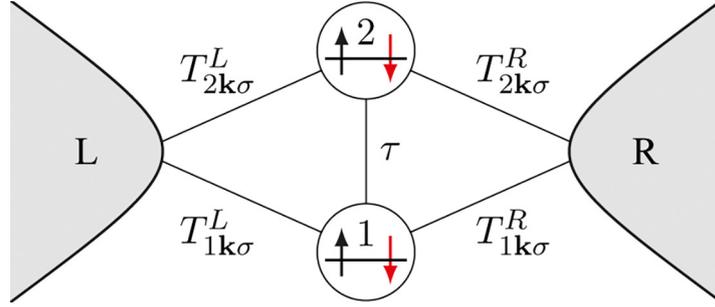


Рис. 1: Топология системы двух локализованных состояний. Линиями показаны возможные пути туннелирования и соответствующие туннельные амплитуды.

в пределах $|\varepsilon_0|, |\Delta|, \tau \lesssim 3$ эВ [44], а связь с золотыми электродами может достигать $\Gamma = \pi v_0 T^2 \sim 0.01 \dots 1$ эВ [42, 45].

Прежде чем рассматривать конкретные примеры взаимодействия резонансов в данной системе, выпишем её спектральные характеристики без резервуаров, но с учётом кулоновского вклада в виде (4). Считая $U_{11} = U_{22} = U$ и обозначая $U_{12} = \alpha U$, запишем матрицу эффективного гамильтониана в базисе локализованных состояний:

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{\text{mol}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \frac{\Delta}{2} + U (\mathcal{N}_{11} - \frac{1}{2}) + 2\alpha U (\mathcal{N}_{22} - \frac{1}{2}) & \tau + \alpha U \mathcal{N}_{12} \\ \tau + \alpha U \mathcal{N}_{12}^* & \varepsilon_0 + \frac{\Delta}{2} + U (\mathcal{N}_{22} - \frac{1}{2}) + 2\alpha U (\mathcal{N}_{11} - \frac{1}{2}) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Нетрудно определить её собственные значения λ_{\pm} и векторы \mathbf{v}_{\pm} (с точностью до нормировки):

$$\lambda_{\pm} = \varepsilon_0 + U \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) (\mathcal{N}_{11} + \mathcal{N}_{22} - 1) \pm \frac{1}{2} \Delta_{\text{eff}}, \quad (9)$$

$$\Delta_{\text{eff}} = \sqrt{\left[\Delta + 2U \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) (\mathcal{N}_{11} - \mathcal{N}_{22}) \right]^2 + 4(\tau + \alpha U \cdot \text{Re} \mathcal{N}_{12})^2 + 4(\alpha U \cdot \text{Im} \mathcal{N}_{12})^2}, \quad (10)$$

$$\mathbf{v}_{\pm} = C \begin{pmatrix} -\Delta - 2U \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) (\mathcal{N}_{11} - \mathcal{N}_{22}) \pm \Delta_{\text{eff}} \\ 2(\tau + \alpha U \mathcal{N}_{12}^*) \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Ниже эти аналитические результаты позволят качественно объяснить получаемые в численном расчёте особенности взаимодействия резонансов. Заметим, что соотношения (9)–(11) зависят от автокорреляторов \mathcal{N}_{ij} , которые определяются самосогласованно из уравнений (4)–(6).

3.1. Рождение связанного состояния в континууме. Рассмотрим два локализованных состояния одной симметрии с $T_i^L = T_i^R = T$, $i = 1, 2$ без внутреннего туннелирования ($\tau = 0$). В отсутствие кулоновского взаимодействия, когда отстройка между

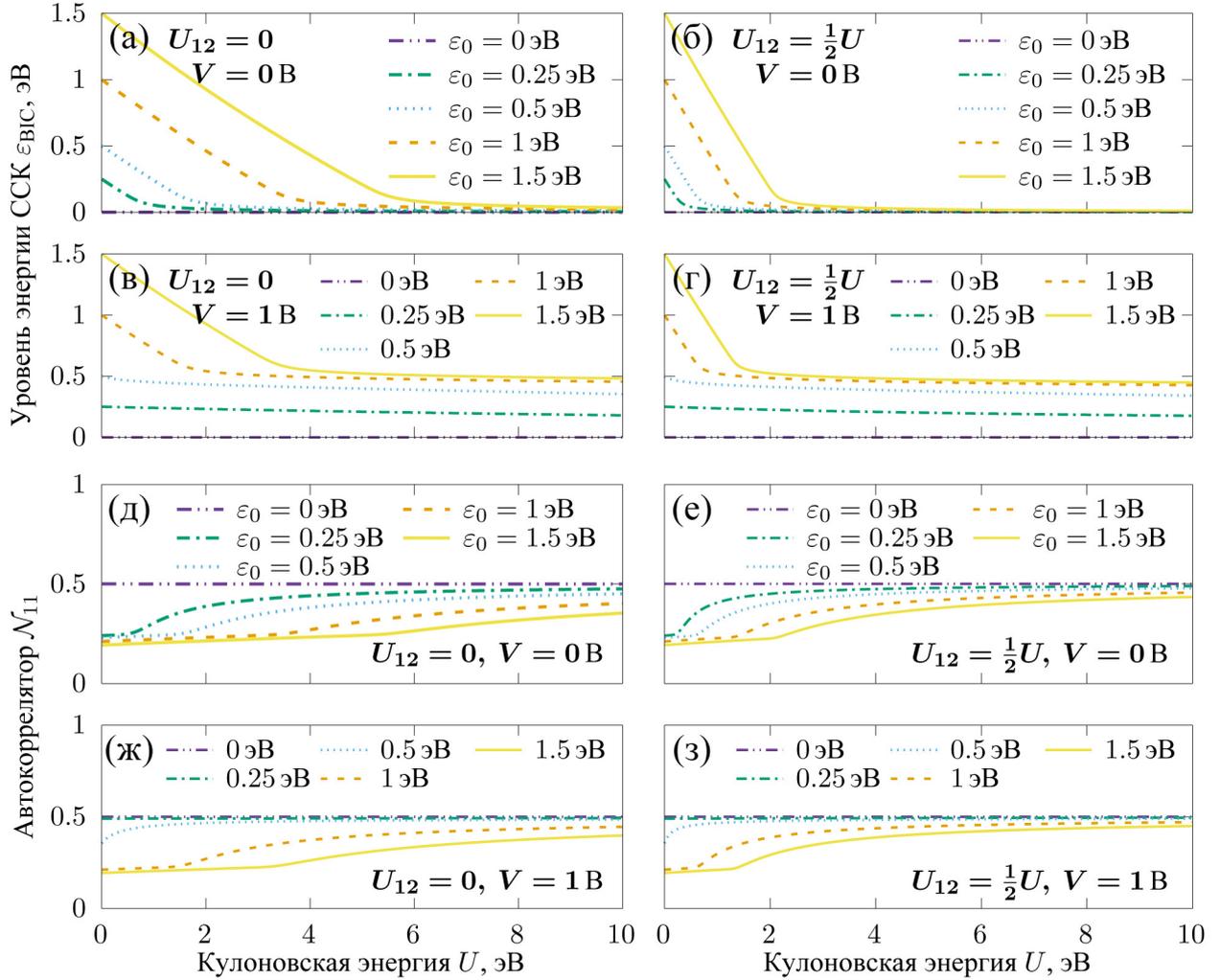


Рис. 2: Зависимости энергии ССК (а)–(з) и неравновесной заселенности \mathcal{N}_{11} (д)–(з) в системе двух локализованных состояний одинаковой симметрии от величины кулоновского параметра и средней энергии ε_0 при нулевом смещении (а), (д) $U_{12} = 0$, $V = 0$; (б), (е) $U_{12} = U/2$, $V = 0$ и при ненулевом смещении (в), (ж) $U_{12} = 0$, $V = 1$ В; (з), (з) $U_{12} = U/2$, $V = 1$ В. Прочие параметры одинаковы: $\Gamma = 1$ эВ, $T_0 = 300$ К, $\tau = 0$, $\Delta \rightarrow 0$. Зависимости для $\varepsilon_0 < 0$ представляют собой зеркальное отражение относительно оси абсцисс графиков для $\varepsilon_0 > 0$.

уровнями энергии устремляется к нулю $\Delta \rightarrow 0$, происходит рождение ССК с энергией $\varepsilon_{\text{VIS}} = \varepsilon_0$ [36]. С точки зрения транспортных свойств, образование ССК происходит при совпадении нуля и полюса $\mathcal{T}(\hbar\omega, V)$ при действительной энергии ε_{VIS} [15]. Независимо от наличия смещения между электродами автокоррелятор \mathcal{N}_{12} оказывается действи-

тельным, и при $\tau = 0$ и $\Delta \rightarrow 0$ ($\mathcal{N}_{22} \rightarrow \mathcal{N}_{11}$) из (11) видно, что собственный вектор $\mathbf{v}_- \rightarrow 2^{-1/2}(1-1)^T$ становится ортогональным связи с континуумом, соответствуя ССК с энергией:

$$\varepsilon_{\text{ВСК}} = \lambda_- = \varepsilon_0 + U(1 + 2\alpha) \left(\mathcal{N}_{11} - \frac{1}{2} \right) - \alpha U \cdot \text{Re} \mathcal{N}_{12}. \quad (12)$$

Отсюда видно, что при средней энергии ε_0 выше полусуммы уровней Ферми ($\varepsilon_0 > -\frac{1}{2}eV_L - \frac{1}{2}eV_R = 0$) кулоновское отталкивание уменьшает энергию ССК, а при $\varepsilon_0 < 0$ – увеличивает, так как заполнение состояний будет, соответственно, меньше или больше половинного. Таким образом, энергия ССК будет в любом случае “притягиваться” к середине между уровнями Ферми электродов по мере увеличения кулоновского взаимодействия.

Самосогласованные расчёты с машинной точностью совпадают с (12) и подтверждают, что с ростом кулоновского отталкивания энергия ССК приближается к полусумме уровней Ферми электродов (рис. 2) как при $U_{12} = 0$ (рис. 2(а) и 2(в)), так и при $U_{12} = U/2$ (рис. 2(б) и 2(г)). В соответствии с формулой (12), наличие межузельного отталкивания $U_{12} \neq 0$ усиливает эффект. При $V \neq 0$ (рис. 2(в) и 2(г)) энергия ССК изменяется существенно медленнее в области $-eV_L > \varepsilon_{\text{ВСК}} > -eV_R$, поскольку в этом диапазоне неравновесное заполнение \mathcal{N}_{11} близко к половинному (рис. 2(д)–(з)). Тепловые флуктуации сглаживают переход между этими областями.

3.2. Слияние резонансов. Далее рассмотрим эффект слияния резонансов, возникающий в системе двух локализованных состояний противоположной симметрии ($T_1^L = T_1^R = T$, $T_2^L = -T_2^R = T$) без внутреннего туннелирования ($\tau = 0$). Известно, что в такой системе без взаимодействия уменьшение отстройки Δ ниже критического значения $\Delta_*(U = 0) = 4\Gamma$ приводит к слиянию двух единичных резонансов прозрачности в один меньшей амплитуды и, как следствие, уменьшению общей проводимости системы [14]. Точка слияния характеризуется не только критической отстройкой $\Delta_*(U)$, но и энергией единого пика нелоренцевой формы в точке слияния $\hbar\omega_*(U)$, которая без учета кулоновского отталкивания совпадает со средней энергией: $\hbar\omega_*(U = 0) = \varepsilon_0$. На рис. 3 построены контуры единичной прозрачности в координатах $(\hbar\omega, \Delta)$ для $\alpha = 0$, $\alpha = 1/2$ и $\alpha = 0.6$ при нулевом напряжении.

При малом межузельном отталкивании $U_{12} = 0 < U/2$ (рис. 3(а)) по мере увеличения U слияние резонансов происходит при бóльших значениях отстройки уровней, чем в некоррелированной системе, в то время как при $U_{12} = U/2$ отстройка, при которой происходит слияние, не меняется с U (рис. 3(б)), а при $U_{12} = 0.6U > U/2$ – слияние происходит при меньших значениях Δ (рис. 3(в)). Независимо от наличия межузельного

отталкивания, энергетическая координата точки слияния резонансов $\hbar\omega_*$ смещается к уровню Ферми.

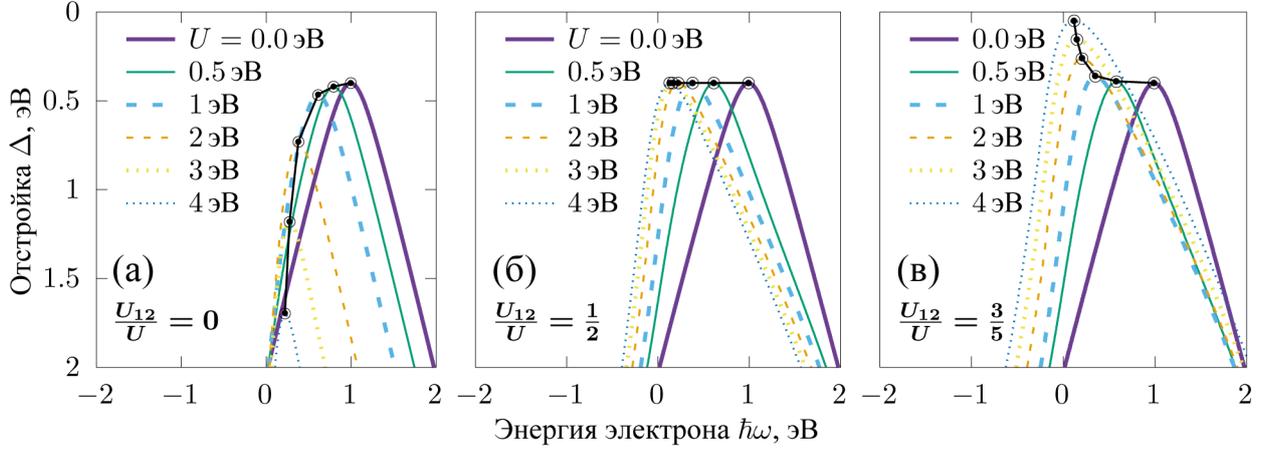


Рис. 3: Контуры $\mathcal{T}(\hbar\omega, \Delta) = 1$ для системы двух локализованных состояний противоположной симметрии при разных величинах кулоновского взаимодействия и (а) $U_{12} = 0$, (б) $U_{12} = U/2$, (в) $U_{12} = 0.6U$. Прочие параметры одинаковы для (а)–(в): $\varepsilon_0 = 1$ эВ, $\Gamma = 0.1$ эВ, $T_0 = 300$ К, $V = 0$. Чёрными кругами отмечены численно найденные точки слияния резонансов, чёрными окружностями – точки $(\hbar\omega_*, \Delta_*)$ из формул (13) и (14).

Объяснение такому поведению можно дать, получив зависимость $\Delta_*(U)$. Численное моделирование показывает, что в этой системе при нулевом смещении автокоррелятор $\mathcal{N}_{12} = 0$ и тогда, приравнивая Δ_{eff} из (10) к критическому значению 4Γ , получим:

$$\Delta_*(U) = 4\Gamma - 2U \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) (\mathcal{N}_{11} - \mathcal{N}_{22}). \quad (13)$$

Энергия, при которой будет наблюдаться слияние резонансов, по аналогии со случаем отсутствия взаимодействия, будет соответствовать средней энергии собственных состояний изолированной системы. При $U > 0$ её можно определить из (9) как

$$\hbar\omega_*(U) = \frac{1}{2}(\lambda_+ + \lambda_-) = \varepsilon_0 + U \left(\alpha + \frac{1}{2} \right) (\mathcal{N}_{11} + \mathcal{N}_{22} - 1). \quad (14)$$

Из (13) следует, что именно при $\alpha = 1/2$ критическая отстройка перестаёт зависеть от U (рис. 3(б)). Зависимость (13) объясняет как проседание контура максимальной прозрачности в область $\Delta_* > 4\Gamma$ при $\alpha = 0$ (рис. 3(а)), так и его искажение в противоположную сторону $\Delta_* < 4\Gamma$ при $\alpha = 0.6$ (рис. 3(в)). Сдвиг энергии, соответствующей

слиянию резонансов, при увеличении U всегда направлен в сторону уровня Ферми (общего при нулевом смещении), поскольку множитель $(\mathcal{N}_{11} + \mathcal{N}_{22} - 1)$ во втором слагаемом в (14) положителен для состояний со средней энергией ниже уровня Ферми ($\varepsilon_0 < 0$) и отрицателен для $\varepsilon_0 > 0$.

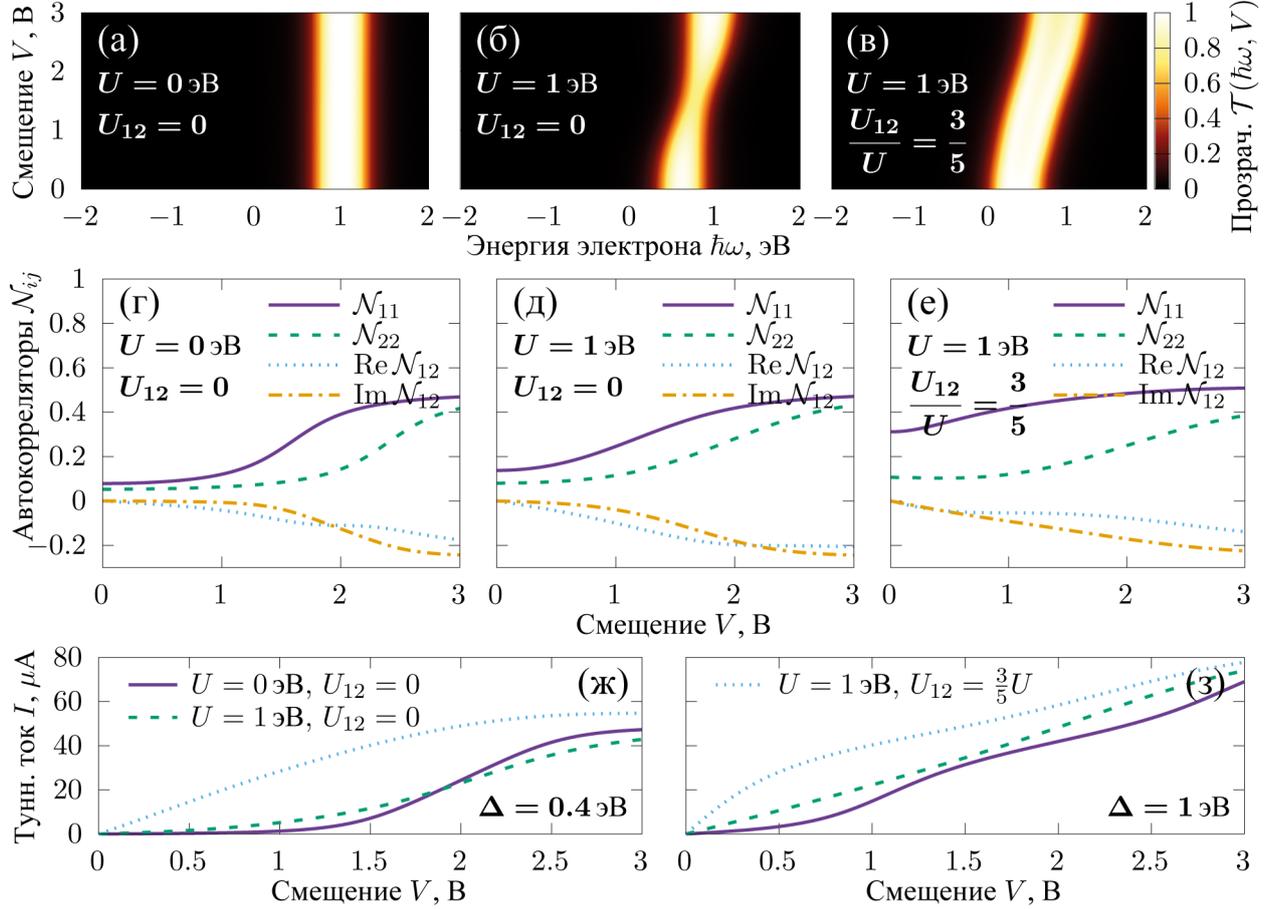


Рис. 4: Спектры пропускания $\mathcal{T}(\hbar\omega, V)$ (а)–(в) и неравновесные значения автокорреляторов \mathcal{N}_{ij} (г)–(е) для системы двух локализованных состояний противоположной симметрии при фиксированной отстройке $\Delta = 4\Gamma$ и разных величинах кулоновского взаимодействия (а), (г) $U = U_{12} = 0$; (б), (д) $U = 1$ эВ, $U_{12} = 0$; (в), (е) $U = 1$ эВ, $U_{12} = 0.6U$. (ж), (з) ВАХ данной системы при разных значениях отстройки (ж) $\Delta = 4\Gamma = 0.4$ эВ и (з) $\Delta = 1$ эВ $> 4\Gamma$ для тех же кулоновских энергий (панели (ж) и (з) разделяют общую легенду). При $V < 0$ ВАХ продолжают симметрично. Прочие параметры одинаковы: $\varepsilon_0 = 1$ эВ, $\Gamma = 0.1$ эВ, $T_0 = 300$ К.

Качественное поведение точки слияния резонансов сохраняется и при ненулевом смещении (см. рис. 4(а)–(в)), хотя в этом случае $\mathcal{N}_{12} \neq 0$ (рис. 4(г)–(е)) и формулы

(13) и (14) требуют уточнения. Можно видеть, что с увеличением U от 0 до 1 эВ между рис. 4(а) и 4(б), соответственно, при $U_{12} = 0$ прозрачность уменьшается в интегральном смысле, т. е. слияние резонансов наступает уже при $\Delta_* > 4\Gamma$ (на рис. 4(а)–(в) задана отстройка $\Delta = 4\Gamma$). Такое же увеличение U между рис. 4(а) и 4(в), но при $U_{12} = 0.6U$, сопровождается разделением максимумов пропускания (расширением области энергий с высокой прозрачностью и увеличением её в интегральном смысле), что свидетельствует о $\Delta_* < 4\Gamma$. Более того, рис. 4(а)–(в) качественно подтверждают наблюдение о том, что энергия слияния резонансов $\hbar\omega_*$ сдвигается в сторону полусуммы уровней Ферми и в неравновесном случае, хотя её сдвиг и уменьшается с ростом напряжения. Аналогично случаю ССК, уменьшение сдвига с ростом напряжения связано с приближением неравновесного заполнения к половинному значению (рис. 4(г)–(е)).

Слияние резонансов заметно проявляет себя и на ВАХ (см. рис. 4(ж), (з)). При заданной $\Delta = 4\Gamma = \Delta_*$ ток несколько уменьшается с ростом U при $U_{12} < U/2$ и растёт с увеличением U при $U_{12} > U/2$. Увеличение тока при малых напряжениях на рис. 4(ж) связано с отмеченным выше приближением резонансов к равновесному уровню Ферми с ростом U . При выборе $\Delta = 1$ эВ $> \Delta_*$ на рис. 4(з) разница между случаями $U_{12} < U/2$ и $U_{12} > U/2$ становится менее существенной, так как слияние резонансов в выбранном диапазоне параметров не происходит.

3.3. Антирезонанс в системе с изолированным состоянием. Наконец, рассмотрим двухуровневую систему, в которой одно из состояний изолировано от резервуаров: $T_2^L = T_2^R = 0$, но имеет туннельную связь $\tau \neq 0$ с другим, связанным с резервуарами симметрично $T_1^L = T_1^R = T$ (модель Фано–Андерсона). В отсутствие взаимодействия известно, что энергия нулевого пропускания (антирезонанса) совпадает с энергией не связанного с резервуарами уровня $\varepsilon_2(\Delta, U = 0) = \varepsilon_0 + \Delta/2$. По аналогии можно ожидать, что антирезонанс и при $U > 0$ будет соответствовать энергии не связанного с резервуарами уровня, но теперь для гамильтониана (8):

$$\varepsilon_2(\Delta, U) = \varepsilon_0 + \frac{\Delta}{2} + U \left(\mathcal{N}_{22} - \frac{1}{2} \right) + 2\alpha U \left(\mathcal{N}_{11} - \frac{1}{2} \right). \quad (15)$$

Отсюда вновь следует “притягивание” антирезонанса к уровню Ферми (общему при нулевом смещении) в силу отличия заполнений уровней от половинного значения.

В координатах $(\hbar\omega, \Delta)$ построим спектры прозрачности на рис. 5 для трёх значений U при $U_{12} = U/2$. Положение антирезонанса (сплошная белая кривая) с машинной точностью совпадает с модифицированным уровнем энергии изолированного локализованного состояния (15) (синий пунктир). Из рис. 5 видно, что кулоновское отталки-

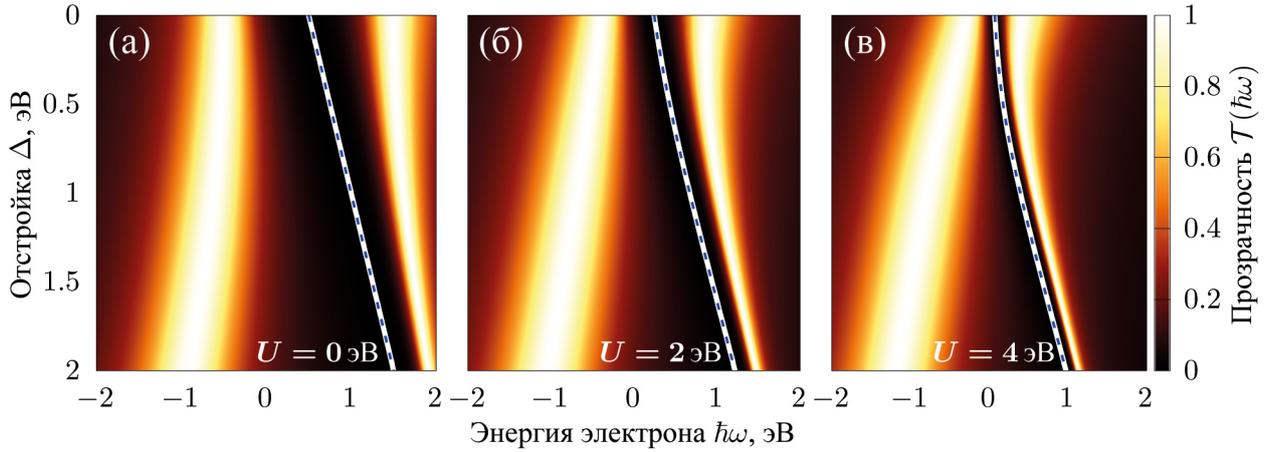


Рис. 5: Спектры пропускания двухуровневой системы с изолированным локализованным состоянием при $U_{12} = U/2$, $\varepsilon_0 = 0.5$ эВ, $\Gamma = 0.3$ эВ, $\tau = 1$ эВ, $T_0 = 300$ К, $V = 0$ и (а) $U = 0$, (б) $U = 2$ эВ, (в) $U = 4$ эВ. Белые кривые соответствуют численно рассчитанному контуру $\mathcal{T}(\hbar\omega, \Delta) = 0$, синий пунктир – уровень энергии $\varepsilon_2(\Delta, U)$ из (15).

вание нелинейно приближает антирезонанс к уровню Ферми. Если при $U = 0$ антирезонанс находится точно на невозмущённом уровне энергии изолированного состояния $\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \Delta/2$, то с ростом U его энергия “притягивается” к $\hbar\omega = 0$. Наличие антирезонанса проявляет себя в ВАХ существенно менее явно, так как в рассмотренной системе он окружен двумя резонансами, и при вычислении тока их вклады усредняются и практически компенсируют друг друга.

4. Примеры более сложных молекулярных проводников. Как было показано выше на примере интерференционных эффектов в двухуровневой системе, слабое кулоновское отталкивание локализованных электронов “притягивает” резонансные особенности функции пропускания к уровню Ферми электродов ($\hbar\omega = 0$, $V = 0$). Рассмотрим теперь особенности коэффициента пропускания в более сложных моделях молекул циклобутадиена и бензола (рис. 6) при нулевом напряжении. Ввиду большего количества локализованных состояний, ограничимся полностью численными расчётами. Положим $T_{1k\sigma}^L = T_{4k\sigma}^R = T$, считая прочие локализованные состояния отсоединёнными от резервуаров и рассматривая только вырожденные по спину конфигурации.

4.1. Антирезонансы в молекуле циклобутадиена. Зададим в молекуле циклобутадиена попарно одинаковые внутренние туннельные амплитуды: $T_{14} = T_{23} = \tau_0$ и $T_{12} = T_{34} = \tau$ (рис. 6(a)). Узельные энергии ε_i , $i \in \overline{1,4}$ будем считать близкими к

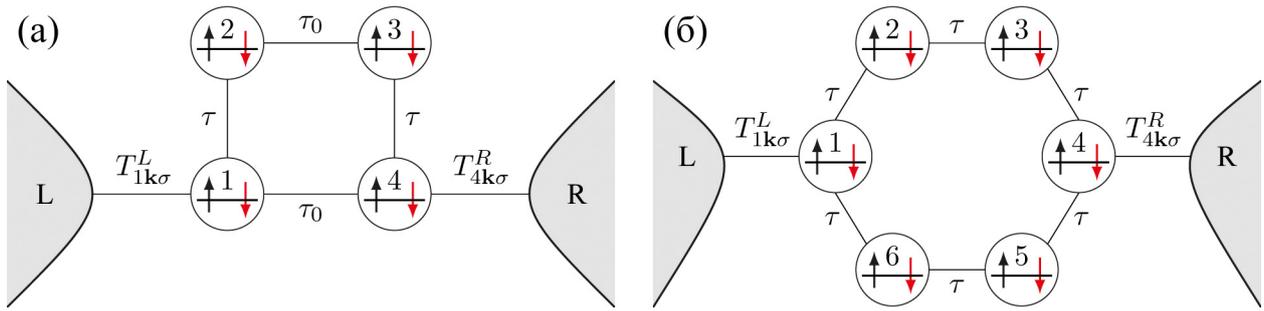


Рис. 6: Модели квантовых проводников на основе молекул (а) циклобутадиена и (б) бензола.

общему уровню Ферми электродов: $\varepsilon_i \rightarrow 0$. Интерес представляет зависимость пропускания от эффективной геометрии молекулы, определяющей отношение τ/τ_0 , при изменении которого в окрестности единицы НОМО и ЛУМО меняются местами, что сопровождается слиянием антирезонансов [36]. Рассмотрим карты прозрачности в координатах $(\hbar\omega, \tau/\tau_0)$ в присутствии кулоновского отталкивания для нескольких значений U (рис. 7). Кулоновское отталкивание вызывает сдвиг особенностей функции пропускания по направлению к уровню Ферми. Сближаются как резонансы пропускания (штриховые черные линии), так и антирезонансы (сплошные белые контуры). Слияние антирезонансов (белая точка) происходит при $\tau = \tau_0$, если $U = 0$ [36], и при несколько меньшем $\tau < \tau_0$ при $U > 0$. Так как энергии локализованных состояний в атомах близки к уровню Ферми, то они имеют близкое к половинному заполнение $\mathcal{N}_{ii} \approx 1/2$, ослабляющее кулоновское отталкивание на узлах. Основной вклад оказывает межузельное отталкивание, определяемое недиагональными автокорреляторами \mathcal{N}_{ij} и параметрами U_{ij} , которые в настоящей модели выбраны обратно пропорционально расстояниям между центрами локализации, $U_{ij} = \frac{1}{2}U \frac{r_{12}}{r_{ij}}$, где U – энергия кулоновского отталкивания на узле, а r_{ij} – расстояние между узлами i и j (см. рис. 6).

4.2. Связанные состояния в континууме в молекуле бензола. Шестиуровневая модель молекулы бензола, подключенная к резервуарам в параконфигурации (рис. 6(б)), характеризуется заданием одинаковых внутренних туннельных амплитуд τ и энергий локализованных состояний $\varepsilon_i = \varepsilon_0$, $i \in \overline{1,6}$. Следуя работе [36], рассмотрим образование ССК в этой системе и его разрушение понижением симметрии при сдвиге энергии (за счёт, например, функциональных групп или внешних неоднородных полей) в двух конфигурациях: а) ортоизомер $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_0 + \Delta$, и б) параизомер $\varepsilon_2 = \varepsilon_5 = \varepsilon_0 + \Delta$. В симметричной некоррелированной молекуле ($\Delta \rightarrow 0$, $U = 0$) происходит рождение

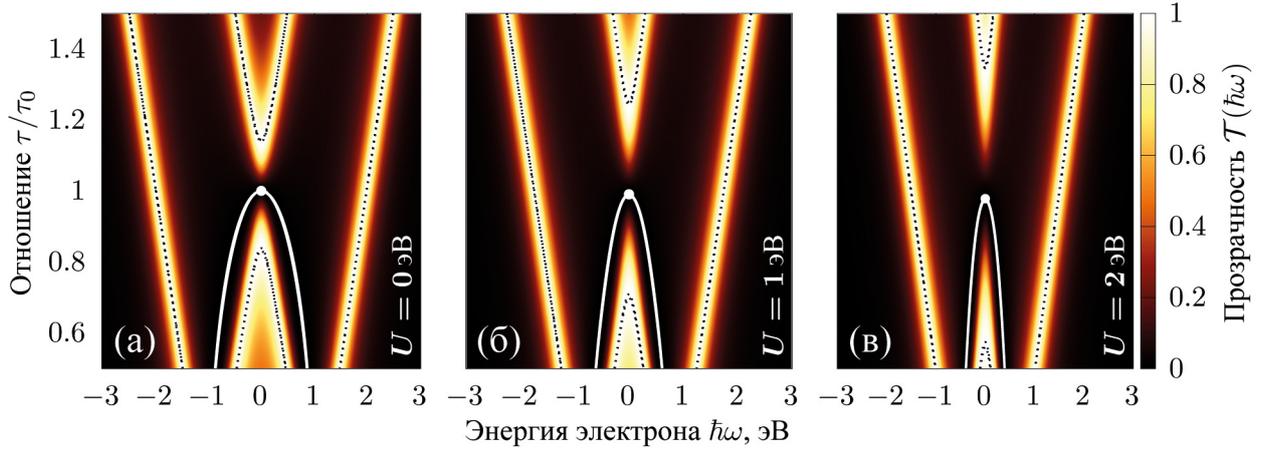


Рис. 7: Карты функции пропускания модели молекулы циклобутадиена по мере изменения её эффективной геометрии при различной величине кулоновского отталкивания: (а) $U = 0$, (б) $U = 1$ эВ, (в) $U = 2$ эВ. Прочие параметры одинаковы для (а)–(в): $\epsilon_i \rightarrow 0$, $\Gamma = 0.3$ эВ, $\tau_0 = 1$ эВ, $T_0 = 300$ К, $V = 0$. Белые сплошные кривые изображают нуль функции пропускания, чёрный пиктир – максимум прозрачности. Белая точка отмечает слияние антирезонансов.

двух ССК с энергиями $\epsilon_{\text{BIC}}(U = 0) = \pm\tau$ [36]. При этом коэффициент пропускания стремится к единице при $\hbar\omega \rightarrow \epsilon_{\text{BIC}}$. При $\Delta \neq 0$ ССК разрушается, и в спектре прозрачности появляются узкие резонансы Фано с энергиями антирезонансов, близкими, но не равными ϵ_{BIC} [36].

Численные самосогласованные расчёты при $\Delta \rightarrow 0$ и $\Delta = 0.2$ эВ и при нескольких значениях $U > 0$ дают функции прозрачности, построенные на рис. 8(в) диапазоне энергий $\hbar\omega \sim -\tau$. На рис. 8(а) можно видеть, что при $\Delta \rightarrow 0$ кулоновское отталкивание сдвигает энергию резонанса и соответствующую энергию ССК к уровню Ферми ($\hbar\omega = 0$). На рис. 8(б) и 8(в) для орто- и параизомера при $\Delta = 0.2$ эВ энергия резонанса Фано смещается в том же направлении. ССК и резонанс Фано вблизи $\hbar\omega \sim +\tau$ смещаются, наоборот, влево (также к уровню Ферми).

5. Заключение. В рамках диаграммной техники Келдыша в первом порядке теории возмущений в работе было рассмотрено влияние слабого межэлектронного отталкивания на резонансные особенности спектра пропускания и их взаимодействие друг с другом (образование ССК, слияние резонансов). Для симметричной двухуровневой модели квантового проводника показано, что по мере увеличения энергии кулоновского взаимодействия $U_{11} = U_{22} = U$ резонансные особенности “притягиваются” к полусумме

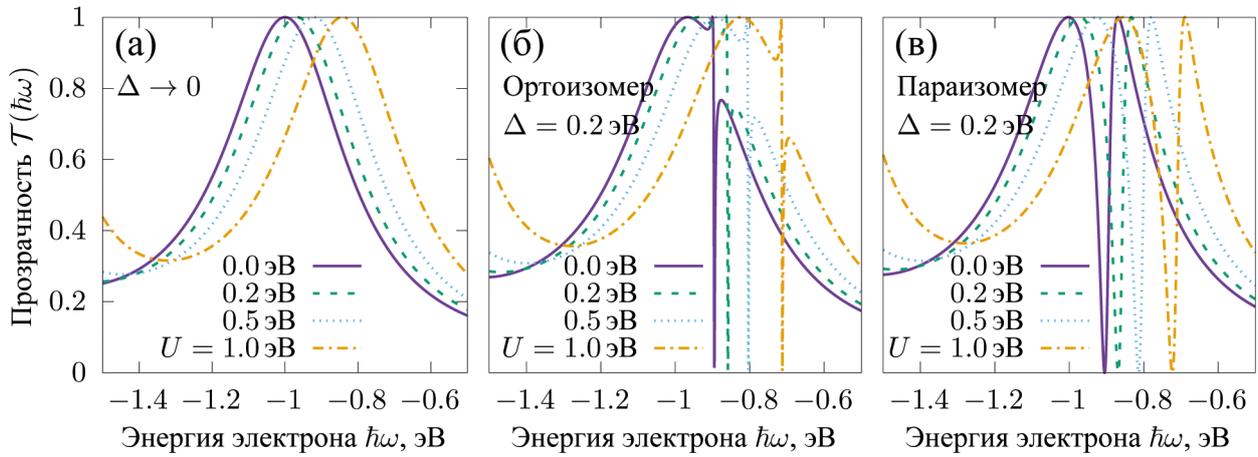


Рис. 8: Прозрачность молекулы бензола в различных конфигурациях: (а) $\Delta \rightarrow 0$, (б) ортоизомер, $\Delta = 0.2$ эВ, (в) параизомер, $\Delta = 0.2$ эВ. Прочие параметры одинаковы для (а)–(в): $\Gamma = 0.3$ эВ, $\tau = 1$ эВ, $T_0 = 300$ К, $V = 0$. Межузельное кулоновское взаимодействие параметризовано аналогично модели молекулы циклобутадиена.

уровней Ферми электродов из-за отклонения заполнения локализованных состояний от половинного. Так, энергия ССК практически линейно приближается к равновесному уровню Ферми с ростом U и учет межузельного взаимодействия $U_{12} = \alpha U$ усиливает эту тенденцию. С другой стороны, поведение точки слияния резонансов немонотонно меняется с увеличением межузельного взаимодействия. Энергия точки слияния всегда “притягивается” к равновесному уровню Ферми, в то время как необходимая отстройка уровней либо растет при $\alpha < 1/2$, либо уменьшается при $\alpha > 1/2$, а при $\alpha = 1/2$ не зависит от U вовсе. Это оказывает существенное влияние на проводимость при малом смещении и на всю ВАХ в целом. Антирезонанс в спектре пропускания для геометрии Фано–Андерсона также приближается к уровню Ферми с ростом U , что, однако, не имеет заметного влияния на ток через систему.

Результаты численного расчета для моделей молекул циклобутадиена и бензола в том же приближении показали, что и в более сложных структурах поведение резонансных особенностей (резонанс Фано и образование ССК) аналогично двухуровневой модели. Подобное схожее поведение разнообразных резонансных эффектов связано с тем, что в выбранном приближении кулоновское взаимодействие приводит к сдвигу уровней энергии и перенормировке туннельных матричных элементов в зависимости от их неравновесного заполнения и недиагональных автокорреляторов.

И. Д. Копчинский выражает благодарность Фонду развития теоретической физики и математики “БАЗИС” (Грант № 23-1-2-20-2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] F. Evers, R. Korytar, S. Tewari, J. M. van Ruitenbeek, *Rev. Mod. Phys.* **92**(3), 035001 (2020). DOI: 10.1103/RevModPhys.92.035001.
- [2] J. C. Cuevas, E. Scheer, *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment* (World Scientific, 2010).
- [3] J. N. Randall, J. W. Lyding, S. Schmucker, et al., *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct.-Process., Meas., Phenom.* **27**(6), 2764 (2009). DOI: 10.1116/1.3237096.
- [4] R. Achal, M. Rashidi, J. Croshaw, et al., *Nat. Commun.* **9**(1), 2778 (2018). DOI: 10.1038/s41467-018-05171-y.
- [5] W. Hu, K. Sarveswaran, M. Lieberman, G. H. Bernstein, *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**(4), 1711 (2004). DOI: 10.1116/1.1763897.
- [6] I. Diez-Perez, J. Hihath, Y. Lee, et al., *Nat. Chem.* **1**(8), 635 (2009). DOI: 10.1038/nchem.392.
- [7] M. L. Perrin, M. Doelman, R. Eelkema, H. S. J. van der Zant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 29187 (2017). DOI: 10.1039/C7CP04456A.
- [8] C. Jia, M. Famili, M. Carloti, et al., *Sci. Adv.* **4**(10), (2018). DOI: 10.1126/sciadv.aat8237.
- [9] C. M. Guedon, H. Valkenier, T. Markussen, et al., *Nat. Nanotechnol.* **7**, 305 (2012). DOI: 10.1038/nnano.2012.37.
- [10] Zh. Chen, I. M. Grace, S. L. Woltering, et al., *Nat. Nanotechnol.* **19**(7), 986 (2024). DOI: 10.1038/s41565-024-01633-1.
- [11] J. Prasongkit, A. R. Rocha, *RSC Adv.* **6**, 59299 (2016). DOI: 10.1039/C6RA06578C.
- [12] O. Sengul, J. Völkle, A. Valli, R. Stadler, *Phys. Rev. B* **105**, 165428 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.165428.
- [13] R. Miao, H. Xu, M. Skripnik, et al., *Nano Lett.* **18**(9), 5666 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b02207.
- [14] А. А. Горбацевич, М. Н. Журавлев, В. В. Капаев, *ЖЭТФ* **134**(2), 338 (2008). DOI: 10.1134/S106377610808013X.
- [15] А. А. Gorbatsevich, N. M. Shubin, *Phys. Rev. B* **96**, 205441 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.205441.

- [16] A. A. Gorbatshevich, G. Y. Krasnikov, N. M. Shubin, *Sci. Rep.* **8**(1), 15780 (2018). DOI: 10.1038/s41598-018-34132-0.
- [17] C. W. Hsu, B. Zhen, A. D. Stone, et al., *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16048 (2016). DOI: 10.1038/natrevmats.2016.48.
- [18] M. A. Sierra, M. Saiz-Bretin, F. Dominguez-Adame, D. Sanchez, *Phys. Rev. B* **93**, 235452 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.235452.
- [19] J. P. Bergfield, M. A. Solis, C. A. Stafford, *ACS Nano* **4**(9), 5314 (2010). DOI: 10.1021/nn100490g.
- [20] V. V. Shorokhov, D. E. Presnov, I. D. Kopchinskii, et al., *Nanoscale* **17**(37), 21737 (2025). DOI: 10.1039/D5NR01075F.
- [21] V. N. Mantsevich, N. S. Maslova, P. I. Arseyev, *Solid State Commun.* **199**, 33 (2014). DOI: 10.1016/j.ssc.2014.09.002.
- [22] D. V. Averin, K. K. Likharev, *J. Low Temp. Phys.* **62**(3), 345 (1986). DOI: 10.1007/BF00683469.
- [23] Z. Durrani, *Single-Electron Devices and Circuits in Silicon* (Imperial College Press, 2009). DOI: 10.1142/P650.
- [24] T. A. Fulton, G. J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 109 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.109.
- [25] A. S. Trifonov, D. E. Presnov, I. V. Bozhev, et al., *Ultramicroscopy* **179**, 33 (2017). DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.03.030.
- [26] M. Fuechsle, J. A. Miwa, S. Mahapatra, et al., *Nat. Nanotechnol.* **7**(4), 242 (2012). DOI: 10.1038/nnano.2012.21.
- [27] V. V. Shorokhov, D. E. Presnov, S. V. Amitonov, et al., *Nanoscale* **9**, 613 (2017). DOI: 10.1039/C6NR07258E.
- [28] G. Burkard, T. D. Ladd, A. Pan, et al., *Rev. Mod. Phys.* **95**, 025003 (2023). DOI: 10.1103/RevModPhys.95.025003.
- [29] G. Hu, W. W. Huang, R. Cai, et al., *Intell. Comp.* **4**, 0115 (2025). DOI: 10.34133/icomputing.0115.
- [30] С. А. Панкратов, А. А. Паршинцев, Д. Е. Преснов, В. В. Шорохов, *Известия РАН. Серия физическая* **87**(1), 71 (2023). DOI: 10.3103/S1062873822700149.
- [31] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, et al., *Nature* **417**(6890), 725 (2002). DOI: 10.1038/nature00790.
- [32] M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem.–Eur. J.* **17**(41), 11372 (2011). DOI: 10.1002/chem.201101595.
- [33] Z. Vardeny, J. Tauc, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1844 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.1844.

- [34] V. P. Antropov, O. Gunnarsson, O. Jepsen, Phys. Rev. B **46**, 13647 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.46.13647.
- [35] T. Markussen, R. Stadler, K. S. Thygesen, Nano Lett. **10**(10), 4260 (2010). DOI: 10.1021/nl101688a.
- [36] N. Shubin, A. Emelianov, Yu. Uspenskii, A. Gorbatsевич, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 20854 (2021). DOI: 10.1039/D1CP02504J.
- [37] S. H. Halboos, O. A. Al-Owaedi, E. M. Al-Robayi, Nanoscale Adv. **6**, 6303 (2024). DOI: 10.1039/D4NA00541D.
- [38] Н. М. Шубин, А. А. Горбацевич, Краткие сообщения по физике ФИАН **52**(2), 23 (2025). DOI: 10.3103/S1068335624602322.
- [39] П. И. Арсеев, УФН **185**(12), 1271 (2015). DOI: 10.3367/ufne.0185.201512b.1271.
- [40] I. D. Korchinskii, V. V. Shorokhov, Russ. Microelectron. **52**(1), S337 (2023). DOI: 10.1134/S1063739723600413.
- [41] D. A. Ryndyk et al., *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems* (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009). DOI: 10.1007/978-3-642-02306-4_9.
- [42] N. M. Shubin, M. N. Zhuravlev, Yu. A. Uspenskii, et al., J. Chem. Phys. **163**(16), 164105 (2025). DOI: 10.1063/5.0292753.
- [43] P. I. Arseyev, N. S. Maslova, V. I. Panov, S. V. Savinov, ЖЭТФ **94**(1), 191 (2002). DOI: 10.1134/1.1448621.
- [44] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W. P. Su, Rev. Mod. Phys. **60**, 781 (1988). DOI: 10.1103/RevModPhys.60.781.
- [45] M. Kiguchi, H. Nakamura, Y. Takahashi, et al., J. Phys. Chem. C **114**(50), 22254 (2010). DOI: 10.1021/jp1095079.

Поступила в редакцию 20 июня 2025 г.

После доработки 21 января 2026 г.

Принята к публикации 26 января 2026 г.