

## ФУНКЦІЯ ГРІНА ДЛЯ ЛАНЦЮЖКА ВЗАЄМОДІЮЧИХ РІВНІВ В ПОЛІ, ЩО ЗМІНЮЄТЬСЯ ОДНОРІДНО

Л.І.МАЛИШЕВА

УДК 539.21

© 2000 р.

Інститут теоретичної фізики ім. М.М.Боголюбова НАН України  
(Вул. Метрологічна, 146, Київ 03143)

Для лінійної послідовності енергетичних рівнів у полі, що змінюється однорідно, одержано точний аналітичний вираз функції Гріна через поліноми за енергією скінченного порядку. Залежність матричних елементів функції Гріна від параметрів системи проаналізовано в контексті проблеми провідності молекулярних контактів.

### Вступ

Нові експериментальні методи, що базуються на використанні скануючого тунельного мікроскопа, дозволяють одержати контрольований контакт металевих електродів через молекулу (або декілька молекул). Завдяки цьому вивчення властивостей молекул як провідників електричного струму, що до недавня було змістом деяких теоретичних робіт, які розвивали піонерські ідеї Авірама — Ратнера і Картера [1, 2], стало важливою галуззю експериментальних [3 — 16] і теоретичних [17 — 28] досліджень, яка зараз швидко розвивається. Її загальноприйнята назва — молекулярна електроніка — відображає напрямок досліджень з метою створення електронних пристроїв молекулярних розмірів. У будь-якому молекулярному пристрої необхідно враховувати властивості контактів типу метал — молекула — метал (МММ). Для визначення електронних характеристик МММ-гетероконтактів успішно використовуються методи, що базуються на підході, викладеному в [29 — 31]. У цих роботах встановлено зв'язок між струмом від одного провідника до іншого крізь перешкоду довільної природи з коефіцієнтом проходження перешкоди електроном, що має енергію  $E$ . У випадку МММ-гетероконтактів основною величиною у теорії є, таким чином, коефіцієнт проходження електрона крізь молекулу, що з'єднує електроди, до яких прикладено різницю потенціалів  $U$ .

Розрахунки цієї величини зручно проводити на основі методу функцій Гріна [27, 32, 33], що до-

зволяє виразити коефіцієнт проходження через функції Гріна електродів, молекули і матрицю взаємодії між ними. Знаходження функції Гріна кожної із структурних складових частин МММ-гетероконтакта є складною самостійною проблемою. Тому конкретні розрахунки, як правило, використовують значні спрощення теоретичних моделей. Але все ж таки вдається описати залежність провідності МММ-гетероконтактів від електронної молекулярної структури і одержати задовільне узгодження розрахунків з експериментальними результатами (див., наприклад, [15, 16]), зберігши при цьому принципові риси реальних систем.

Теоретично показано, що провідні властивості молекулярного гетероконтакта визначаються цілим рядом факторів, наприклад, положенням рівня Фермі у металі (металах) при  $U = 0$ , електронною структурою молекули, природою електронного зв'язку між молекулою і кожним електродом тощо. Одним з таких факторів є дія прикладеного електричного поля на молекулярні рівні. Тому знаходження молекулярної функції Гріна з врахуванням ефектів електричного поля є актуальною проблемою теорії МММ-гетероконтактів. Для реальних молекул, що вивчаються в контексті молекулярних дротів (як правило, вони належать до класу спряжених олігомерів), її наближений розв'язок можна одержати тільки шляхом тривалих комп'ютерних розрахунків. Однак для орієнтовних оцінок краще використовувати аналітичні моделі. Для даної проблеми такою моделлю може бути ланцюжок зміщених один відносно одного рівнів, що взаємодіють між собою (рис. 1). Лінійна послідовність однакових (незміщених) рівнів, що взаємодіють між собою, розглядалася як найпростіша модель молекулярного дроту для дослідження властивостей МММ-гетероконтактів в омичному режимі [17, 18]. У неомічній області напруг необхідно врахувати зміну потенціалу вздовж молекулярного дроту, яка буде вважатися тут лінійною. Знаход-

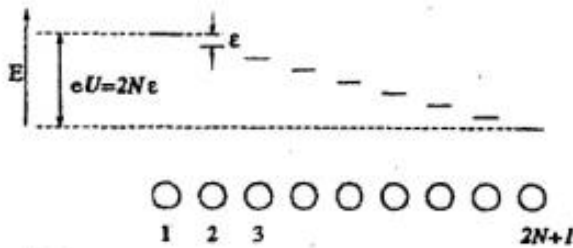


Рис. 1. Ланцюжок, що моделює дію прикладеної до його кінців різної потенціала  $U$  однорідним зміщенням енергії електрона на атомі (вузлі) на величину  $\varepsilon$ . Атомні рівні показано без врахування резонансної взаємодії, що приводить до переносу електрона між вузлами ланцюжка

ження і аналіз функції Гріна для такої моделі становлять основний зміст даної роботи. Наведені нижче результати необхідні для розуміння вольт-амперних характеристик (ВАХ) молекулярних гетероконтактів.

### 1. Розв'язок системи рівнянь для функцій Гріна

Розглянемо ланцюжок із  $N$  рівнів в однорідному електричному полі. Припустимо, що за відсутності взаємодії, що приводить до переносу електрона між рівнями або вузлами ланцюжка (відповідний інтеграл резонансної взаємодії використовується як одиниця енергії), польовий ефект можна врахувати шляхом зміщення енергії кожного наступного рівня на величину  $\varepsilon > 0$ . Іншими словами, будемо вважати, що прикладений до кінців ланцюжка потенціал  $U = e^{-1} \varepsilon (N - 1)$  змінюється вздовж нього лінійно. Тоді з урахуванням резонансного переносу електрона і при виборі початку відліку енергії від центра енергетичного спектра системи матричні (безрозмірні) елементи функції Гріна ланцюжка  $G_{j,j_0}$  задовольняють рівняння

$$\begin{aligned} [E + \varepsilon (N + 1 - \theta - j)] G_{j,j_0}(E) = \\ = G_{j+1,j_0}(E) + G_{j-1,j_0}(E) + \delta_{j,j_0}, \end{aligned} \quad (1)$$

$$G_{0,j_0}(E) = G_{N+1,j_0}(E) = 0, \quad j = \overline{1, N},$$

де  $\theta = 0,5$  у випадку  $N = 2N$  і  $\theta = 0$  при  $N = 2N + 1$ .

Відомо [34, 35], що точний аналітичний розв'язок системи (1) можна одержати, наприклад, методом твірних функцій. Ми пропускаємо докладні розрахунки і наводимо тут тільки результат ( $j \geq j_0$ ):

$$G_{j,j_0}(E) = \{\pi [(-1)^j J_{j-\mu-N-1+\theta}(z) J_{\mu-N-1+\theta}(z) +$$

$$\begin{aligned} + (-1)^N J_{N+1-\mu-\theta}(z) J_{\mu+N+1-j-\theta}(z)] / \\ / \{\varepsilon \sin [\pi (\mu + N + 1 - \theta)]\} \times \\ \times \{ [(-1)^{j_0} J_{\mu+N+1-\theta}(z) J_{j_0-\mu-N-1+\theta}(z) - \\ - J_{\mu+N+1-j_0-\theta}(z) J_{-\mu-N-1+\theta}(z)] / \\ / \{ [(-1)^{N+1} J_{\mu+N+1-\theta}(z) J_{N+1-\mu-\theta}(z) - \\ - J_{-\mu-N-1+\theta}(z) J_{\mu-N-1+\theta}(z) \} \}, \end{aligned} \quad (2)$$

де  $J_\mu(z)$  — функція Бесселя першого роду,  $\mu \equiv E/\varepsilon$  і  $z \equiv 2/\varepsilon$ . При  $j_0 \geq j$  у (2) слід зробити заміну  $j \Leftrightarrow j_0$ .

Як видно, виразом (2) розв'язок системи (1) виражається через комбінації добутків функцій Бесселя, тобто нескінченними рядами відносно  $E$ . Винятком є тільки випадок нульового поля, коли  $G_{j,j_0}(E)$  можна виразити через елементарні функції. А саме

$$G_{j,j_0}(E) = \begin{cases} \frac{\sin(j_0 \xi) \sin[(N-j+1)\xi]}{\sin \xi \sin[(N+1)\xi]}, & \text{якщо } j \geq j_0, \\ j \Leftrightarrow j_0, & \text{якщо } j \leq j_0, \end{cases} \quad (3)$$

де  $\cos \xi = E/2$ .

На відміну від (3), аналіз виразу (2) досить складний. Значною мірою це пов'язано з наявністю нескінченних рядів, що не мають очевидної швидкої збіжності при цікавих з фізичної точки зору параметрах системи. (У зв'язку з цим відмітимо, що розв'язок подібної, але більш простої задачі тунелювання електрона крізь трикутний бар'єр лінійно виражається через функції Ханкеля низького дробового порядку. Це дозволило одержати добре відомий вираз Фаулера і Нордхейма для польової емісії електронів [36].) З іншого боку, оскільки одноелектронний спектр системи складається із скінченної кількості рівнів, то за означенням функції Гріна будь-який її матричний елемент може бути записаний у вигляді відношення полінома скінченного порядку за  $E$  виду  $P_M(E) / P_N(E)$ , де порядок полінома  $M < N$ . Тому запишемо  $G$  саме у вказаному вигляді. Для цього запишемо [37]

$$J_\nu(z) J_\mu(z) = (z/2)^{\nu+\mu} \times$$

$$\times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \Gamma(\nu + \mu + 2k + 1) (z/2)^{2k}}{\Gamma(\nu + k + 1) \Gamma(\mu + k + 1) \Gamma(\nu + \mu + k + 1) k!} \quad (4)$$

Якщо тепер після підстановки (4) в (2) використати ряд відомих властивостей гамма-функції, то від виразу (2) можна перейти до еквівалентного виразу, в чисельнику і знаменнику якого нескінченні залишки рядів за  $E$  порядку, вищого за  $N$ , скорочуються. При цьому ми не робимо ніяких припущень щодо параметрів системи.

Щоб уникнути громіздких виразів, наведемо тут тільки найбільш цікаві з точки зору провідності МММ-гетероконтактів матричні елементи функції Гріна, що відносяться до кінцевих вузлів ланцюжка. Для парних  $N$  маємо

$$G_{j,j_0}(E) = \frac{1}{D_{\text{even}}(E)} \times \begin{cases} (-1)^N, & j = 1, j_0 = N, \\ -\sum_{l=0}^{N-1} \varepsilon^{2l+1} C_{N+l}^{N-l-1} \left(\mu - \frac{1}{2}\right)_{l+1} \left(-\mu + \frac{3}{2}\right)_l, & j = j_0 = 1, \\ \sum_{l=0}^{N-1} \varepsilon^{2l+1} C_{N+l}^{N-l-1} \left(\mu - \frac{1}{2}\right)_{l+2} \left(-\mu + \frac{3}{2}\right)_{l-1}, & j = j_0 = N, \end{cases} \quad (5)$$

де

$$D_{\text{even}}(E) = \sum_{l=0}^N \varepsilon^{2l} C_{N+l}^{N-l} \left(\mu + \frac{1}{2}\right)_l \left(-\mu + \frac{1}{2}\right)_l \quad (6)$$

Для непарних  $N$

$$G_{j,j_0}(E) = \frac{1}{D_{\text{odd}}(E)} \times \begin{cases} (-1)^N, & j = 1, j_0 = N, \\ \sum_{l=0}^N \varepsilon^{2l} C_{N+l}^{N-l} (\mu)_l (-\mu + 1)_l, & j = j_0 = 1, \\ -\sum_{l=0}^N \varepsilon^{2l} C_{N+l}^{N-l} (\mu)_{l+1} (-\mu + 1)_{l-1}, & j = j_0 = N, \end{cases} \quad (7)$$

де

$$D_{\text{odd}}(E) = \sum_{l=0}^N \varepsilon^{2l+1} C_{N+l+1}^{N-l} (\mu)_{l+1} (-\mu + 1)_l \quad (8)$$

У виразах (5) — (8)  $C_{N+l}^{N-l}$  — це біноміальні коефіцієнти, а через  $(a)_l$  позначено символ Похгамера

$(a)_l = a(a+1) \dots (a+l-1)$  [37]. Властивості цієї функції

$$(a)_{l+1} (-a+1)_l = -(-a)_{l+1} (a+1)_l, \quad \left(a - \frac{1}{2}\right)_{l+1} \left(-a + \frac{3}{2}\right)_l = \left(-a - \frac{1}{2}\right)_{l+2} \left(a + \frac{3}{2}\right)_{l-1} \quad (9)$$

у даному випадку відображають симетрію електронної структури системи. Відзначимо очевидні переваги одержаного нами виразу для розв'язку системи (1) через скінченні поліноми за  $E$ . Аналіз граничних залежностей суттєво спрощується, деякі важливі риси системи можна простежити без складних обчислень, вирази (5) — (8) зручні для комп'ютерних розрахунків, бо дозволяють одержувати розв'язок системи (1) без звертання до програм розрахунків спеціальних функцій.

## 2. Деякі властивості функції Гріна

### 2.1. Енергетичний спектр системи

Ланцюжки з парним та непарним числом вузлів розглянемо окремо.

#### 2.1.1. Парне число вузлів

Енергетичний спектр системи визначається полюсами її функції Гріна, тобто розв'язками рівняння

$$D_{\text{even}}(E) = 0. \quad (10)$$

При  $\varepsilon = 0$  це рівняння зводиться (див. (3)) до добре відомого  $\sin[(N+1)\xi] = 0$ , тобто власні значення енергії дорівнюють  $E_k = 2 \cos \pi k / (N+1)$ ,  $k = \overline{1, N}$ .

У випадку ненульового поля, врахувавши означення показника і аргументу функції Бесселя (див. (2)), знаменник функції Гріна при  $N = 2N$  можна переписати у вигляді

$$D_{\text{even}}(E) = 1 + \sum_{l=1}^N C_{N+l}^{N-l} \prod_{j=1}^l \left[ \frac{(2j-1)^2}{4} \varepsilon^2 - E^2 \right]. \quad (11)$$

За допомогою (11) легко одержати розв'язок рівняння (10) для  $N = 1$ :

$$E_{1,2} = \pm \sqrt{1 + \frac{\varepsilon^2}{4}} \quad (12)$$

і  $N = 2$ :

$$E_{1,2,3,4} = \pm \left[ \frac{3}{2} + \frac{5\varepsilon^2}{4} \pm \sqrt{\left(\varepsilon^2 + \frac{3}{2}\right)^2 - 1} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

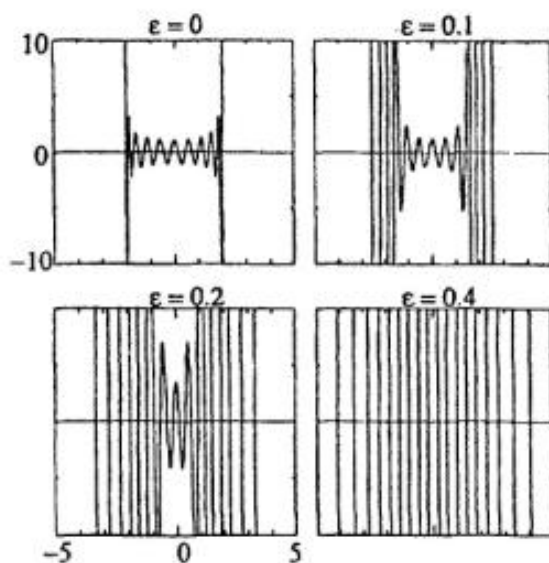


Рис. 2. Залежність знаменника функції Гріна (по осі  $y$ ) від енергії (вісь  $x$ ) при різних значеннях різниці потенціалів  $U = \varepsilon(N-1)/\varepsilon$ . Перетини кривих з віссю  $x$  відповідають розв'язкам характеристичного рівняння (10) при  $N = 20$ . Масштаби по осях на всіх графіках ідентичні

При більших  $N$  (10) легко розв'язується за допомогою обчислювальних методів.

Приклади графічного розв'язку цього рівняння наведено на рис. 2. Як видно, з ростом  $\varepsilon$  (тобто  $eU$ ) спектральна смуга або зона станів ланцюжка молекул також росте пропорційно, залишаючись завжди меншою за величиною, ніж сумарне значення ширини зони при  $\varepsilon = 0$  (приблизно 4) плюс  $eU$ . Внаслідок цього, якщо при  $\varepsilon = 0$  в граничному випадку  $N \rightarrow \infty$  відстань між електронними рівнями прямує до нуля, то при  $\varepsilon \neq 0$  вона залишається скінченною. Обговоримо цю принципову зміну властивостей спектра системи під впливом поля на прикладі щілини між найвищим заповненим (highest occupied (HO)) і найнижчим незаповненим (lowest unoccupied (LU)) рівнями або молекулярними орбіталями (MO) системи.

В нульовому полі енергія НОМО—LUMO-щілини  $\Delta_{HL} = |E_{N+1} - E_N| = 4 \sin[\pi/2(2N+1)]$ . При  $\varepsilon \neq 0$  і  $N = 1, 2$  вирази для  $\Delta_{HL}$  як функції поля впливають з виразів (12), (13). Важливою відмінністю між цими функціями є те, що при  $N = 1$  залежність  $\Delta_{HL}$  від  $\varepsilon$  монотонна, а при  $N = 2$  вона стає немонотонною. Відмічена немонотонність зберігається і при більших значеннях  $N$  (див. рис. 3). При цьому швидкість виходу на асимптотику  $\Delta_{HL} = \varepsilon$  збільшується з ростом  $N$ . Якщо для  $N = 1$  і  $2$   $\Delta_{HL} \approx \varepsilon$  при  $\varepsilon \gg 2$ , то, наприклад, при  $N = 10$   $\Delta_{HL} \approx \varepsilon$  уже при  $\varepsilon = 0,4$ . Цікаво, що при вказаних значеннях параметрів корені рівняння

(10) практично збігаються з коренями рівняння  $D_{\text{even}}(E) = 1$  (див. рис. 2). А, як видно з (11), найменшими коренями останнього якраз і є  $E_N^2 = E_{N+1}^2 = \varepsilon^2/4$ .

Скінченність ширини НОМО—LUMO-щілини при будь-якому  $N$  і  $\varepsilon \neq 0$  легко довести аналітично.

Дійсно, при  $E = 0$

$$D_{\text{even}}(0) = \sum_{l=0}^N \left( \frac{\varepsilon^2}{4} \right)^l C_{N+l}^{N-l} [2l-1]!!]^2 > 1. \quad (14)$$

З ростом  $E^2$  від нуля до  $\varepsilon^2/4$  функція  $D_{\text{even}}(E)$  монотонно зменшується від  $D_{\text{even}}(0)$  до 1. Отже, при  $0 < |E| < \varepsilon/2$  поліном за  $E$   $D_{\text{even}}(E)$  не має коренів. Таким чином, за будь-яких значень  $N$  величина щілини не може бути меншою ніж  $\varepsilon$ .

Одержимо тепер верхню оцінку НОМО—LUMO-щілини для ланцюжка довільної довжини. Для цього відзначимо, що з ростом  $E^2$  від  $\varepsilon^2/4$  до  $9\varepsilon^2/4$  функція  $D_{\text{even}}(E)$  продовжує зменшуватися і в точці  $|E| = 3\varepsilon/2$  досягає значення  $1 - N(N+1)\varepsilon^2$ . Ясно, що при  $N(N+1)\varepsilon^2 > 1$  (тобто при  $eU > 2$ ) найменше власне значення енергії завжди попадає в інтервал  $\varepsilon/2 < |E_N| < 3\varepsilon/2$ , отже, ширина щілини не перевищує  $3\varepsilon$ . Таким чином показано, що енергетична щілина між зайнятими і незайнятими рівнями визначається прикладеним полем, причому при довільній, але скінченній довжині ланцюжка і  $N(N+1)\varepsilon^2 > 1$  маємо

$$\varepsilon < \Delta_{HL} < 3\varepsilon. \quad (15)$$

Деякою мірою цей результат є очевидним, оскільки відображає той факт, що взаємодія двох найближчих рівнів приводить до їх відштовхування, а сусідні рівні в ланцюжку, що не взаємодіють між собою, не можуть перетнутися в результаті появи взаємодії між ними.

### 2.1.2. Непарне число вузлів

Цей випадок аналізується аналогічно, тому розглянемо його коротко. При  $N = 2N+1$  знаменник функції Гріна має вигляд

$$D_{\text{odd}}(E) = E(N+1) + E \sum_{l=1}^N C_{N+l+1}^{N-l} \prod_{j=1}^l (j^2 \varepsilon^2 - E^2). \quad (16)$$

Звідси випливає, що в силу визначення системи її одноелектронний спектр завжди має рівень  $E = 0$ . Ненульові корені рівняння  $D_{\text{odd}}(E) = 0$  при  $N = 1$  зрівнюють

$$E_{1,2} = \pm \sqrt{2 + \epsilon^2}, \quad (17)$$

а при  $N = 2$

$$E_{1,2,3,4} = \pm \left[ 2 + \frac{5\epsilon^2}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{3}{2}\epsilon^2 + 1\right)^2 + 3\epsilon^2} \right]^{1/2}. \quad (18)$$

Для довільних  $N$  із збільшенням  $|E|$  від нуля до  $\epsilon$  функція  $D_{\text{odd}}(E)$  росте від 0 до  $\epsilon(N+1)$ . Тому поява першого ненульового рівня в спектрі системи можлива лише при  $|E| > \epsilon$ . В точці  $|E| = 2\epsilon$  маємо  $D_{\text{odd}}(2\epsilon) = \epsilon(N+1)[2 - \epsilon^2 N(N+2)]$ . Це означає, що при  $\epsilon U > 2\sqrt{2}$  найближчий до нульового рівень лежить в інтервалі  $\epsilon < \Delta_{\text{HL}} < 2\epsilon$ .

### 2.2. Асимптотичні залежності функції Гріна

Функція Гріна, як і хвильова функція, дає повний опис системи. Тому ця функція дозволяє описати практично будь-який динамічний процес на одноелектронному рівні. Як правило, при розгляді конкретних задач необхідно знайти обмежену кількість матричних елементів функції Гріна. В контексті проблеми переносу електрона вздовж лінійних молекул, наприклад в біосистемах [38], найбільш важливою величиною є  $G_{1,N}(E)$ . Якщо умови процесу перенесення електрона допускають використання теорії збурень, то відомо, що його ймовірність пропорційна  $G_{1,N}^2(E)$  [24, 32, 38, 39]. Опис ВАХ МММ-гетероконтактів може вимагати врахування інтерференційних ефектів, що пов'язані з багаторазовим відбиванням електрона на межі метал — молекула. В таких випадках разом з  $G_{1,N}(E)$  в теорії з'являються діагональні матричні елементи функції Гріна для кінцевих вузлів молекули типу  $G_{1,1}(E)$  і  $G_{N,N}(E)$  [27, 32]. Для молекулярного ланцюжка в однорідному полі залежність вказаних величин від енергії визначена рівняннями (5) — (8). Очевидно, що  $G_{1,1}(E) = -G_{N,N}(-E)$ . Характерна поведінка функцій  $G_{1,N}(E)$ ,  $G_{1,1}(E)$  та їх відношення, а також вплив на них прикладеного поля ілюструє рис. 4. Як видно, зміщення атомних рівнів під впливом поля приводить до якісних змін у поведінці функцій Гріна як функції енергії, що особливо чітко проявляється в сильному полі, коли енергія прикладеного потенціалу перевищує ширину незбуреної зони, тобто  $\epsilon U > 4$  (див. праву колонку на рис. 4).

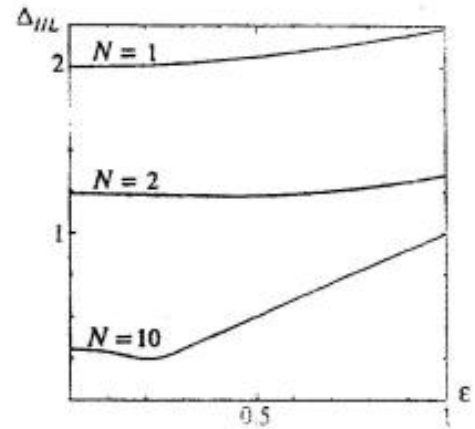


Рис. 3. Польові залежності HOMO—LUMO-щільності для ланцюжка з парним числом вузлів

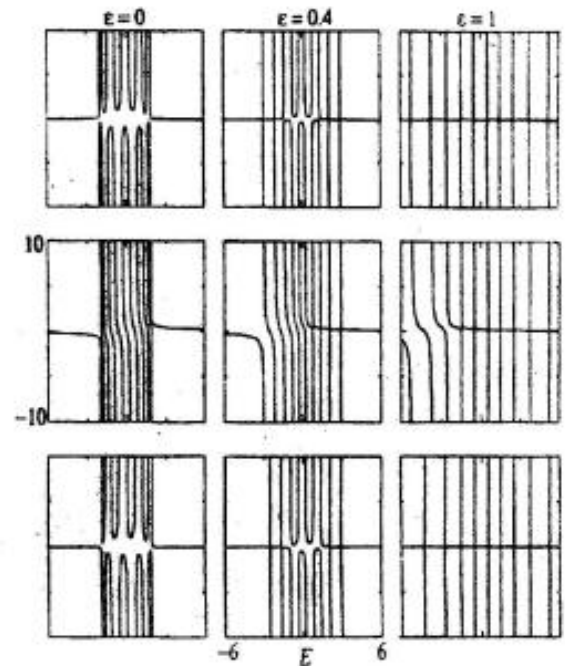


Рис. 4. Залежності (по осі у зверху вниз)  $G_{1,N}(E)$ ,  $G_{1,1}(E)$  і  $G_{1,N}(E)/G_{1,1}(E)$  при  $N = 10$  і (зліва направо)  $\epsilon U = 0; 3,6; 9$

На відміну від випадку нульового поля, залежність (2) не можна записати через елементарні функції. Тому на основі (5) — (8) розглянемо асимптотичні залежності функцій Гріна, в яких ефекти прикладеного поля можна прослідкувати в явному вигляді. Обмежимося тут аналізом недіагонального матричного елемента  $G_{1,N}(E)$  при парному числі вузлів ланцюжка. Подібні результати для інших випадків можна одержати аналогічно.

М а л і  $\epsilon$ . Перш за все відмітимо, що при  $\epsilon = 0$  функція  $G_{1,N}(E) = (-1)^N D_{\text{even}}^{-1}(E)$  є полі-

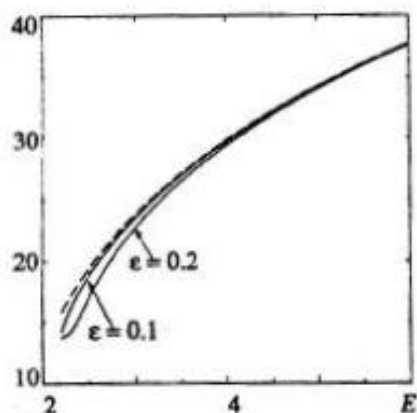


Рис. 5. Точні і наближена (пунктирна лінія) залежності  $\ln |Q(E)|$  при  $N = 20$  і  $eU = 1,9; 3,8$

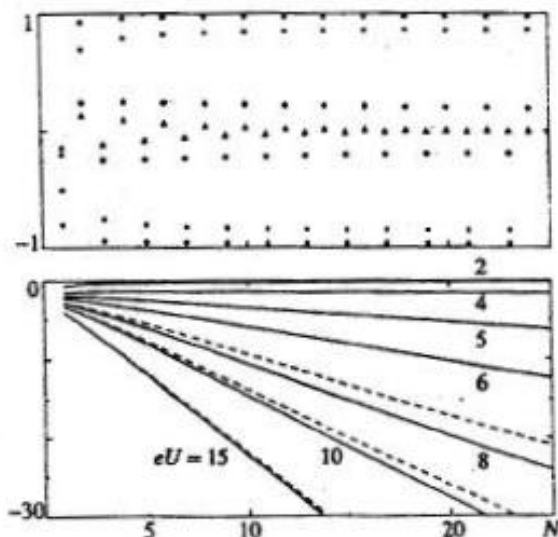


Рис. 6. Залежність матричного елемента функції Гріна  $G_{1,N}(0)$  від довжини ланцюжка при різних значеннях прикладеного потенціалу. Верхній рисунок: темні кружки —  $eU = 1$ , квадрати —  $eU = 2$ , ромби —  $eU = 4$  і трикутники —  $eU = 5$ ; нижній рисунок: суцільні лінії — точні залежності, пунктирні — наближення (22)

номом Чебишева другого роду:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\text{even}}(E, U=0) &\equiv \mathcal{D}_{\text{even}}^0(E) = \\ &= \sum_{l=0}^N C_{N+l}^{N-l} (-E^2)^l = (-1)^N \frac{\sin [(N+1)\xi]}{\sin \xi}. \end{aligned} \quad (19)$$

Те ж саме справедливо і для  $\mathcal{D}_{\text{odd}}(E)$ , причому якраз представлення функцій Гріна (2) через поліноми

Чебишева дозволяє довести еквівалентність (2) і (3) в нульовому полі.

Знайдемо першу поправку до (19) за величиною прикладеного поля. За допомогою (6) легко одержати  $\mathcal{D}_{\text{even}}(E) = \mathcal{D}_{\text{even}}^0(E) + \epsilon^2 Q(E) + O(\epsilon^4)$ , де

$$Q(E) = \frac{1}{12} \sum_{l=1}^N (-1)^{l+1} l(4l^2 - 1) C_{N+l}^{N-l} E^{2l-2}. \quad (20)$$

Знаходження цієї суми дає

$$\begin{aligned} Q(E) &= \frac{(-1)^N}{96 \sin^7 \xi} \{ (2N+1) \cos [(2N+1)\xi] \times \\ &\times [15 - (4N^2 + 4N + 3) \sin^2 \xi] \sin \xi \cos \xi - \\ &- 3 \sin [(2N+1)\xi] [5 - 2(4N^2 + 4N + 3) \sin^2 \xi + \\ &+ (2N+1)^2 \sin^4 \xi] \}. \end{aligned} \quad (21)$$

На рис. 5 точну залежність  $G_{1,N}(E)$  порівняно з вищевведеною при  $E > 2$ .

М а л і  $E$ . Можна показати, що при достатньо великих  $N$  і  $eU$  вираз для  $\mathcal{D}_{\text{even}}(0)$ , визначений рівністю (14), добре апроксимується останнім доданком суми. Таким чином, для даного граничного випадку маємо

$$\ln |G_{1,N}(0)| \approx -2N \{ \ln (eU + \epsilon)/2 \} - \ln 2. \quad (22)$$

Цю апроксимаційну формулу порівняно з точною рівністю (14) на рис. 6. При ненульових, але малих значеннях  $E$  в розкладі  $\mathcal{D}_{\text{even}}(E)$  можна обмежитися доданком, пропорційним  $E^2$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\text{even}}(E) &= \mathcal{D}_{\text{even}}(0) - E^2 \sum_{l=1}^N C_{N+l}^{N-l} \left( \frac{\epsilon^2}{4} \right)^{l-1} \times \\ &\times \frac{1}{(2l-1)!!} \sum_{m=1}^l (2m-1)^{-2} + O(E^4). \end{aligned} \quad (23)$$

Отже, для великих  $N$ ,  $eU$  і малих  $E$  маємо

$$\begin{aligned} \ln |G_{1,N}(E)| &\approx -2N \{ \ln [(eU + \epsilon)/2] - 1 \} - \\ &- \ln (2 - E^2 \pi^2 / \epsilon^2). \end{aligned} \quad (24)$$

Для непарних  $N$  аналогічні вирази можна одержати за допомогою співвідношення (16).

З проведеного обговорення випливає, що, мабуть, найбільш істотний польовий ефект, що якісно змінює властивості функцій Гріна, полягає у зникненні періодичності за  $N$  при фіксованій енергії всередині зони заборонених станів ланцюжка. На відміну від випадку нульового поля (див. (3)) матричні елементи функції Гріна не осцилюють, а, як видно з рис. 6 і формули (24), затухають з ростом  $N$ . Причому затухають тим швидше, чим більша прикладена різниця потенціалів. Ясно, що це пов'язано зі скінченністю відстані між одноелектронними рівнями навіть у граничному випадку нескінченно довгого ланцюжка.

### 3. ВАХ гетероконтактів

Як відомо [32], при нульовій температурі струм  $I$  крізь досить довільну перешкоду (область розсіяння) між двома електродами, до яких прикладена різниця потенціалів  $U$ , можна оцінити за допомогою співвідношення

$$I = \frac{2e}{h} |\beta| \int_{E_F - eU/2}^{E_F + eU/2} T(E, U) dE. \quad (25)$$

В (25)  $E_F$  — це енергія Фермі у стані рівноваги, тобто при  $U = 0$ ;  $T(E, U)$  — коефіцієнт проходження електрона, у даному випадку, крізь молекулу, що моделюється послідовністю  $N$  рівнів, зміщених однорідним електричним полем. Ця величина виражається через функцію Гріна молекули  $G_{j_0 j_0}$  і ефективну константу зв'язку молекула — метал  $A$  [11, 15, 19] таким чином [27]:

$$T(E) = 4A^2 G_{1,N}^2(E) / \{ [1 + A^2 G_{\Delta}(E)]^2 + A^2 [G_{1,1}(E) - G_{N,N}(E)]^2 + 4A^2 G_{\Gamma,N}^2(E) \}, \quad (26)$$

де  $G_{\Delta}(E) = G_{1,1}(E) G_{N,N}(E) - G_{1,N}^2(E)$ . У наведених співвідношеннях енергія  $E$  і відповідно різниця між значеннями потенціальної енергії електрона на кінцевих вузлах молекули  $eU$ , а також константа  $A$  виражені в одиницях модуля інтеграла перескоків  $|\beta|$ .

Знайдені вище вирази матричних елементів  $G_{j_0 j_0}$  дозволяють легко обчислити і проаналізувати ВАХ (25). Якщо прикладена різниця потенціалів мала ( $|eU| < 1$ ), то для оцінки якісної поведінки  $I(U)$  в (25) можна знехтувати залежністю  $T$  від  $U$ . У цьому випадку функції Гріна (3), а значить, і коефіцієнт проходження, осцилюють зі зміною енергії. Максимум  $T(E)$  досягається при  $A^2 G_{\Delta}(E) = -1$ , і при малих значеннях константи

зв'язку ( $A^2 < 1$ ) резонанси спектра проходження практично збігаються з енергетичними рівнями системи, які докладно обговорено у розділі 2.1. Легко зрозуміти, що відповідно до поведінки  $T(E)$  ВАХ матиме вигляд сходинок.

Щоб зрозуміти ефект сильного електричного поля, розглянемо  $T(E)$  для енергій, що лежать близько до середини НОМО—ЛУМО-щілини, тобто для  $|E| < \mathcal{E}/2$ . Оскільки для малих  $A$  можна записати  $\ln T(E) \approx \ln(4A^2) + 2 \ln |G_{1,N}(E)|$ , то, використовуючи (24), робимо висновок, що при великих значеннях різниці потенціалів коефіцієнт переносу у вказаному діапазоні енергій експоненціально спадає з ростом  $N$ . Іншими словами, зі збільшенням напруги понад деяке критичне значення струм має зменшуватися і прямувати до нуля.

Наведений приклад — далеко не єдина можливість використання отриманих тут аналітичних виразів для матричних елементів функції Гріна ланцюжка однорідно зміщених рівнів. Вони можуть бути корисними в теорії хемосорбції, супергроток та інших.

Автор вважає своїм приємним обов'язком широко подякувати О.Оніпку за увагу до роботи і обговорення її результатів.

Автор вдячний за фінансову підтримку цієї роботи грантом Королівської академії наук Швеції. Автор також вдячний проф. К.-Ф.Бергрену за надану можливість роботи над проблемою в групі теоретичної фізики Університету міста Лінчопінг.

1. Aviram A., Ratner M.A. // Chem. Phys. Lett. — 1974. — 29. — P.277.
2. Carter F.L. // 2nd Intern. Symposium on Molecular Electronic Devices (M. Dekker, New York, 1982), P.149.
3. Yoshimura T., Tatsuura S., Sotoyama W., et al. // Appl. Phys. Lett. — 1992. — 60. — P.268.
4. Dorogi M., Gomez J., Osifchin R.G., et al. // Phys. Rev. B. — 1995. — 52. — P.9071.
5. Tour J.M., Jones J.L., Pearson D.L., et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1995. — 117. — P.9529.
6. Fischer C.M., Burghard M., Roth S., Klitzing K.V. // Appl. Phys. Lett. — 1995. — 66. — P.3331.
7. Delamarche E., Michel B., Biebuyck H.A., Gerber C. // Adv. Mater. — 1996. — 8. — P.718.
8. Bumm L.A., Arnold J.J., Cygan M.T., et al. // Science. — 1996. — 271. — P.1705.
9. Andres R.P., Bein T., Dorogi M., et al. // Ibid. — 272. — P.1323.
10. Reed M.A., Zhou C., Muller C.J., et al. // Ibid. — 1997. — 278. — P.252.
11. Datta S., Tian W., Hong S., et al. // Phys. Rev. Lett. — 1997. — 79. — P.2530.
12. Zhou C., Deshpande M.R., Reed M.A., et al. // Appl. Phys. Lett. — 1997. — 71. — P.611.
13. Tans S.J., Devoret M.H., Doi H., et al. // Nature. — 1997. — 386. — P.474.
14. Joachim C., Gimzewski J.K. // Chem. Phys. Lett. — 1997. — 265. — P.353.
15. Tian W., Datta S., Hong S., et al. // J. Chem. Phys. — 1998. — 109. — P.2874.
16. Kergueris C., Bourgoin J.-P., Palacin S., et al. // Phys. Rev. B. — 1999. — 59. — P.12505.

17. Mujica V., Kemp M., Ratner M.A. // *J. Chem. Phys.*— 1994.— 101.— P. 6849; P. 6856.
18. Petrov E.G., Tolokh I.S., Demidenko A.A., Gorbach V.V. // *Chem. Phys.*— 1995.— 193.— P. 237.
19. Samanta M.P., Tian W., Datta S., et al. // *Phys. Rev. B.*— 1996.— 53.— P. R7626.
20. Yu Z.G., Smith D.L., Saxena A., Bishop A.R. // *Ibid.*— 1997.— 56.— P. 6494.
21. Magoga M., Joachim C. // *Ibid.*— 1997.— 56.— P. 4722; 1998.— 57.— P. 1820.
22. Tian W., Datta S., Hong S., et al. // *J. Chem. Phys.*— 1998.— 109.— P. 2874.
23. Datta S., Janes D.B., Andres R.P., et al. // *Semicond. Sci. and Technol.*— 1998.— 13.— P. 1347.
24. Onipko A., Klymenko Yu., Malysheva L., Stafström S. // *Solid State Commun.*— 1998.— 108.— P. 555.
25. Lang N.D., Avouris Ph. // *Phys. Rev. Lett.*— 1998.— 81.— P. 3515.
26. Nakamura A., Brandbyge M., Hansen L.B., Jakobsen K.W. // *Ibid.*— 1999.— 82.— P. 1538.
27. Onipko A. // *Phys. Rev. B.*— 1999.— 59.— P. 9995.
28. Xue Y., Datta S., Hong S., et al. // *Ibid.*— P. R7852.
29. Landauer R. // *IBM J. Res. Develop.*— 1957.— 1.— P. 323; *Phil. Mag.*— 1970.— 21.— P. 683.
30. Büttiker M., Imry Y., Landauer R., Pinhas S. // *Phys. Rev. B.*— 1985.— 31.— P. 6207.
31. Stone A.D., Szafer A. // *IBM J. Res. Develop.*— 1988.— 32.— P. 384.
32. Datta S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems.* Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
33. Cerda J., Van Hove M.A., Sautet P., Salmeron M. // *Phys. Rev. B.*— 1997.— 56.— P. 15885.
34. Gaididei Yu. B., Vakhnenko A.A. // *Phys. status solidi (b).*— 1984.— 121.— P. 239.
35. Onipko A.J., Malysheva L.I., Klimenko Yu.A. // *Physica B.*— 1996.— 225.— P. 125.
36. Fowler R.H., Nordheim L. // *Roy. Soc. Proc. A.*— 1928.— 119.— P. 173.
37. *Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами*/Под ред. М. Абрамовица, И. Стиган. — М.: Наука, 1979.
38. Петров Э.Г. *Физика переноса зарядов в биосистемах.* — Киев: Наук. думка, 1984.
39. Evanson J.W., Karplus M. // *J. Chem. Phys.*— 1992.— 96.— P. 5272.

Одержано 10.08.99

### ФУНКЦИЯ ГРИНА ЦЕПОЧКИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ УРОВНЕЙ В ОДНОРОДНО МЕНЯЮЩЕМСЯ ПОЛЕ

Л. И. Малышева

## Резюме

Для линейной последовательности однородно сдвинутых и взаимодействующих друг с другом уровней получено точное аналитическое выражение функции Грина через конечные полиномы по энергии. Зависимость матричных элементов функции Грина от параметров системы проанализирована в контексте проблемы проводимости молекулярных гетероконтактов.

### GREEN FUNCTION FOR A CHAIN OF INTERACTING LEVELS IN THE UNIFORMLY VARYING FIELD

L. I. Malysheva

Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(14b, Metrologichna Str., Kyiv 03143, Ukraine)

## Summary

A polynomial representation of Green function matrix elements for a biased chain with a linear variation of the electron on-site energy is found. Their dependence on the system parameters is analyzed in the context of through-molecule electron transport.